ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

22. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN"
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

ZWEIUNDZWANZIGSTER BAND

Mit 96 Textfiguren

(Ausgegeben Februar – März 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG
UND
JULIUS SPRINGER
BERLIN

1924

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Seite

V. Kondratjeff und N. Semenoff, Ionisation von Salzdämpfen. (Vorläufige Mitteilung.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 19 November 1923) 1

A. G. Worthing, Das spektrale Emissionsvermögen und der Schmelzpunkt des Wolframs. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1923) 9

G. Hertz, Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. I. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1923) 18

H. Kornfeld, Die Berechnung elektrostatischer Potentiale und der Energie von Dipol- und Quadrupolgittern. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1923) 27

Richard Gans, Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit „Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten". Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1923) 44

Angelika Székely, Über die Art des Elektrizitätsüberganges zwischen Metallen, die sich lose berühren. Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1923) 51

A. Günther-Schulze, Der Normalgradient von Gasen und Gasgemischen bei der selbständigen Entladung. Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1924) 70

Reinhold Fürth, Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten guter Leiter. (Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag.) (Eingegangen am 15. Januar 1924) 98

Oskar Klein, Über die gleichzeitige Wirkung von gekreuzten homogenen elektrischen und magnetischen Feldern auf das Wasserstoffatom. I. (Eingegangen am 23. Januar 1924) 109

A. Petrikaln, Über die Chemilumineszenz und die Energieumwandlungen bei der Oxydation des Phosphors. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1924) 119

H. A. Senftleben, Zur Grundlegung der „Quantentheorie" Teil I. (Eingegangen am 13. November 1923) 127

Ernst Reichenbächer, Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals und die Gestalt der Feldgleichungen in der Weylschen Theorie. (Eingegangen am 19. Januar 1924) 157

H B Dorgelo, Die Intensität mehrfacher Spektrallinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht). (Eingegangen am 23. Januar 1924) 170

P. Ludewig und E. Lorenser, Untersuchung der Grubenluft in den Schneeberger Gruben auf den Gehalt an Radiumemanation. (Eingegangen am 29. Januar 1924) 178

Adolf Hnatek, Die Beleuchtung einer Fläche durch einen Spektroskopspalt. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 30. Januar 1924) . . . 186

Seite

Gregor Wentzel, Zur Quantenoptik. (Eingegangen am 2. Februar 1924) 193

H. Mark und M. Polanyi, Zur Gitterstruktur des weißen Zinns. (Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1924) 200

Heinrich Ott, Das Gitter des Aluminiumnitrids (AlN). Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1924) 201

Walther Gerlach und O. Brezina, Eine neue Methode zur direkten Messung des Intensitätsverhältnisses von Mehrfachlinien. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1924) 215

H. Schulz und H. Hanemann, Über das optische Verhalten von Metalloberflächen. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 11. Januar 1924) 222

Hilde Gieseler, Das Bogenspektrum des Chroms. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1924) 228

Hilde Gieseler und Walter Grotrian, Die Absorptionsspektren von Chrom- und Eisendampf. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1924) 245

W. Pauli jr., Bemerkungen zu den Arbeiten „Die Dimension der Einsteinschen Lichtquanten“ und „Zur Dynamik des Stoßes zwischen einem Lichtquant und einem Elektron“ von L. S. Ornstein und H. C. Burger. (Eingegangen am 23. Januar 1924) 261

S. J. Wawilow, Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen. (Eingegangen am 23. Januar 1924) 266

O. Gossmann, Über die Emission von positiven Ionen durch heiße Salze. (Eingegangen am 12. Februar 1924) 273

E. Lax und M. Pirani, Über Lichtstrahlung und Gesamtstrahlung des Wolframs. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1924) 275

A. Joffé, M. W. Kirpitschewa† und M. A. Lewitzky, Deformation und Festigkeit der Kristalle. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1924). 286

R. Pohl, Vorführung ungedämpfter elektrischer Schwingungen kleiner Frequenz. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. Januar 1924) 303

Herbert Schönborn, Über die elektrische Leitfähigkeit und Umwandlungspunkte von Gläsern. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1924) 305

R. Gross, F. Koref und K. Moers, Über die beim Anätzen krummflächiger und hohler Metallkristalle auftretenden Körperformen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1924) 317

Wilhelm Anderson, Über die Ursache der großen Geschwindigkeiten der Protuberanzen. (Eingegangen am 8. Februar 1924) 322

E. Schmid, Bemerkungen über die plastische Deformation von Kristallen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1924) 328

Lise Meitner, Über eine notwendige Folgerung aus dem Comptoneffekt und ihre Bestätigung. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Februar 1924) 334

E. N. da C. Andrade, Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid: „Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkristallen“. (Eingegangen am 27. Oktober 1923). 343

E. N. da C. Andrade, Bemerkung zu einer Arbeit von Herrn Herbert Schönborn: Über die Beweglichkeit radioaktiver Ionen in der Bunsenflamme. (Eingegangen am 27. Oktober 1923) 345

Berichtigung 346

Seite

Gustav Heckmann, Zur Gittertheorie des Flußspats. (Eingegangen am 9. Februar 1924) 347

P. Lukirsky, Über weiche Röntgenstrahlen. Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1924) 351

R. Dümpelmann und W. Hein, Beiträge zur Kentnis des lichtelektrischen Effektes. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1924) 368

K. Butkow, Über die Berechnung der Aberrationen dritter Ordnung auf Grund der im Twymanschen Interferometer beobachteten Interferenzbilder. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1924) . 384

Edm. Hoppe, Prioritätsfragen. (Eingegangen am 23. Februar 1924) . . . 397

N. v. Raschevsky, Bemerkung über das positive Ergebnis des Michelsonschen Versuches und die Relativitätstheorie. (Eingegangen am 24. Februar 1924) 401

Friedrich Hund, Rydbergkorrektionen und Radien der Atomrümpfe. (Eingegangen am 25. Februar 1924) 405

Carl Hermann, Zu der Bemerkung von J. Beckenkamp über die Kristallisation von chlorsaurem Natrium und Steinsalz. (Eingegangen am 4. März 1924) 416

Autorenregister 417

Ionisation von Salzdämpfen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **V. Kondratjeff** und **N. Semenoff** in Petersburg.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1923.)

Während die Ionisationspotentiale der einatomigen Gase und Dämpfe gegenwärtig eingehend untersucht sind, und die Resultate theoretisch systematisiert vorliegen sind die Ionisationspotentiale der Moleküle, wenn auch für eine Reihe von Stoffen bekannt, so doch ziemlich verstreut und noch wenig theoretisch verarbeitet. Teilweise ist diese Sachlage dadurch bedingt, daß eine Theorie des Molekülbaues noch aussteht, während die Theorie des Atombaues schon recht weit vorgeschritten ist; hauptsächlich aber liegt der Grund in dem Umstande, daß infolge der größeren Kompliziertheit des Molekülbaues die einfachen Methoden der Ionisationsmessung, welche sich bei den Messungen an einatomigen Gasen so glänzend bewährt haben, hier ungenügend werden und eine weitere Vervollkommnung erfordern.

Bei der Ionisation können die Moleküle in geladene und neutrale Atome zerfallen, und dieser Zerfall kann bei verschiedenen Molekülen und bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten verschiedenartig stattfinden. Die große Zahl der möglichen Energiestufen der Ionisation, welche sehr nahe beieinander liegen, läßt erwarten, daß sie mit den alten Methoden schwer zu trennen sein werden. Um ferner festzustellen, welchem Vorgang eine solche Ionisationsstufe entspricht, ist eine Untersuchung der Ionisationsprodukte nötig, d. h. der Teile, in welche das Molekül zerfällt, je nach der Geschwindigkeit der auftreffenden Elektronen. Eine solche vervollkommnete Methode wurde von Shmith[1]) ausgearbeitet und zur Untersuchung der Stickstoffmoleküle, also homeopolarer Verbindungen, angewandt.

In der vorliegenden Arbeit wurde nach derselben Methode die Ionisation von Salzen, nämlich $HgCl_2$ und HgJ_2 untersucht. Diese Stoffe wurden deshalb gewählt, weil sie schon bei Zimmertemperatur eine zur Messung der Ionisation genügende Dampfspannung besitzen,

[1]) Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 121, August 1923. Diese Methode, welche später sich als mit der Smithschen identisch erwies, wurde im November 1922 von dem einen von uns in einem im Phys.-Techn. Institut Petrograd gehaltenen Vortrag vorgeschlagen. Im Mai 1923 erhielten wir die ersten Resultate mit Quecksilberdampf, welche im allgemeinen mit den Smithschen übereinstimmen, und auch mit Cadmium, welche die Zuverlässigkeit der Methode bestätigen.

was bei völliger Unkenntnis der Technik von Elektronenmessungen in Salzdämpfen einen wesentlichen Vorteil bedeutet.

Die erste Frage, welche wir uns vorlegten, betrifft die Möglichkeit einer elektrolytischen Dissoziation in ein positives Metallion und ein negatives Halogenion. Die Möglichkeit einer solchen Ionisation von HCl, HJ und HBr wurde von Fajans, Born und Knipping[1]) ausgesprochen; letzterer konnte zeigen, daß die gemessenen Ionisationspotentiale dieser Stoffe mit der von Fajans und Born berechneten Trennungsenergie des H^+-Ions von dem entsprechenden negativen Halogenion übereinstimmen. Allem Anschein nach ist es uns gelungen, diese Frage endgültig zu entscheiden, indem wir das Auftreten von negativ geladenen Halogenionen, von einem bestimmten Werte der Energie der auftreffenden Elektronen angefangen, nachweisen konnten. Diese Minimalenergie stimmt nahe überein mit der theoretisch berechneten Trennungsarbeit bei der elektrolytischen Dissoziation von HgJ_2. Was die Analyse der positiven Ionen, welche bei der Ionisation von $HgCl_2$ und HgJ_2 auftreten, anbetrifft, so sind die Untersuchungen noch im Gange.

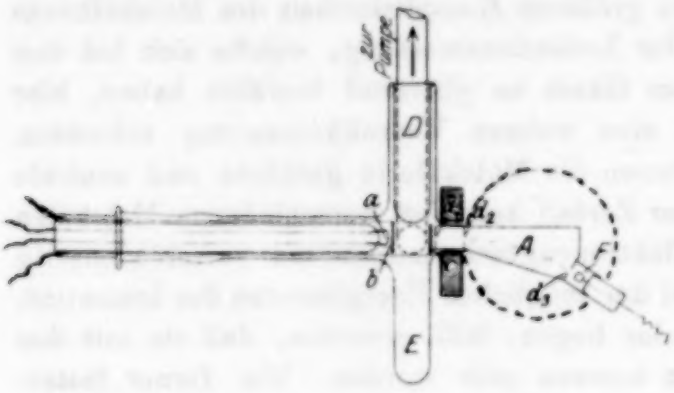


Fig. 1.

Unsere Anordnung ist in Fig. 1 dargestellt. a ist eine Wehneltkathode, b ein Drahtnetz, c ein zweites Drahtnetz, d_1, d_2 und d_3 Diaphragmen. Zwischen a und b wird eine, die Elektronen beschleunigende Potentialdifferenz V_1 angelegt, zwischen b und c eine Potentialdifferenz V_2, welche wir positiv nennen wollen ($V_2 > 0$), falls sie ebenso gerichtet ist wie V_1, im entgegengesetzten Falle negativ. Zwischen c und d wird die Potentialdifferenz V_3 angelegt, welche ebenfalls positiv oder negativ sein kann.

Der Raum zwischen b und c wird von einem Dampfstrahl des untersuchten Salzes durchkreuzt, welches im Gefäße E sich befindet, und am Boden des Gefäßes D, welches flüssige Luft enthält, kondensiert. Die Kondensation findet fast ausschließlich an D statt, so daß man zu der Annahme berechtigt ist, daß der Salzdampf in die übrigen Teile des Apparates nur ganz unwesentlich diffundiert und dort das-

[1]) ZS. f. Phys. 7, 328, 1921.

selbe Vakuum herrscht wie im Meßgefäß, welches durch eine Langmuirsche Pumpe evakuiert wird. Der Druck der Restgase im Appparat wurde mit dem McLeod gemessen und betrug etwa 10^{-5} mm, wobei zwischen Pumpe und McLeod einerseits und dem Apparat andererseits eine mit flüssiger Luft gefüllte Falle für Quecksilberdampf angebracht war.

In den Raum bc gelangen also Elektronen mit der Energie V_1 Volt und können hier beim Zusammenstoß die Moleküle des Dampfes ionisieren. Die hierbei gebildeten Ionen werden vom Felde V_2 zum Netze c abgeführt, wobei es, wenn $V_2 > 0$, die negativen, wenn $V_2 < 0$, die positiven Ionen sind. Das Feld V_3 beschleunigt die Ionen weiter, und ein Teil von ihnen gelangt durch das Diaphragma d_1 in den Raum $d_1\,d_2$. Das Diaphragma d_2 sondert aus ihnen ein mehr oder weniger enges Bündel ab, welches in die flache Messingkammer A gelangt, welch letztere sich zwischen den Polschuhen eines Duboisschen Elektromagnets befindet. A, d_1 und d_2 sind geerdet. In der Kammer A werden die Ionen durch das Magnetfeld in eine kreisförmige Bahn abgelenkt, und durch Änderung des Magnetfeldes können wir die verschiedenen Ionensorten, deren Bahnradien von ihrer Masse abhängen, durch das Diaphragma d_3 auf die mit einem Saitenelektrometer verbundene Elektrode F gelangen lassen. Der Versuch besteht in der Ermittlung (durch Messung der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers) des Stromes $J_F(E)$ in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H. Die erhaltene Kurve muß ebensoviel Maxima aufweisen, wie Ionenarten vorhanden sind. Kennt man das einem solchen Maximum der Kurve entsprechende Feld, so berechnet sich das Molekulargewicht μ der Ionenart, welche dieses Maximum hervorruft, nach der Formel:

$$\mu = \frac{e}{m_H}\,\frac{\varrho^2 H^2}{2V}, \qquad (1)$$

wo ϱ den Halbmesser des Kreises bedeutet, welcher durch d_2 und d_3 geht und im Punkte d_2 die Ebene des Diaphragmas orthogonal schneidet. Dieser Halbmesser war in unserem Apparat gleich 10 cm. m_H ist die Masse des Wasserstoffatoms.

Bei der Berechnung von μ nach dieser Formel können Fehler zweierlei Art auftreten: die einen bewirken eine für alle Ionenarten gleiche proportionale Änderung der berechneten μ-Werte, die anderen können auch ihre Relativwerte verändern. Zu der ersten Fehlerquelle gehört die Inhomogenität des Magnetfeldes, welche wir durch Ausmessen des Feldes mit dem Fluxmeter feststellten, und die Ungenauigkeit in dem Werte von ϱ. Zur zweiten Fehlerquelle muß man das

Eindringen des Magnetfeldes in den Raum rechts von d_1 rechnen, obschon dieser Raum durch eine dicke Schicht weichen Eisens geschützt war. Ein solches Feld bewirkt eine Ablenkung der Ionen schon auf der Strecke $d_1 d_2$, so daß sie in A nicht senkrecht zu d_2 eintreten, wobei der Winkel zwischen dem Ionenstrahl und der Senkrechten von der Masse der Ionenart abhängt. Durch diese Fehlerquelle ist offenbar die Abweichung um 10 Proz. in dem weiter unten angeführten Verhältnis der Molekülmasse von Cl und J bedingt.

Wir wollen noch auf die Schwierigkeiten hinweisen, mit denen man bei Ionisationsversuchen in Salzdämpfen zu kämpfen hat. Die ersten Versuche machten wir ohne flüssige Luft. Das verursachte sofort völliges Aufhören der Leitfähigkeit aller Elektroden, weil diese sich mit einer Schicht von Salz bedeckten. (Diese Schicht war in manchen Fällen für das Auge nicht sichtbar.) Die Anwendung von flüssiger Luft erleichterte das Experimentieren sehr bedeutend. Das Verschmutzen der Netze findet erst nach sechs- bis siebenstündiger Arbeit statt, manchmal noch später. Eine weitere Verbesserung war die Anwendung von Platin als Material für die Netze und Diaphragmen, weil dann zu ihrer Reinigung vom kondensierten Salze ein Ausglühen vollständig genügt, während Elektroden aus Nickel und Molybdän ganz untauglich werden und erneuert werden müssen. Offenbar reagiert das Salz mit diesen Metallen.

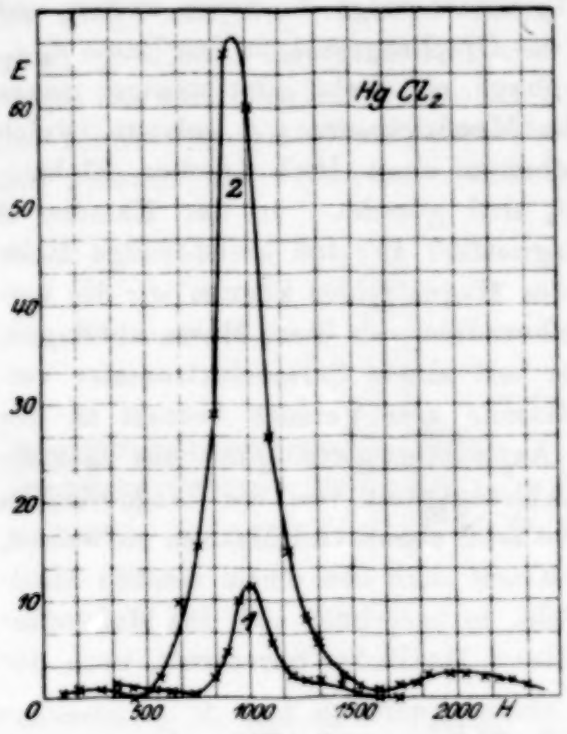


Fig. 2.

In $HgCl_2$ beobachtet man bei $V_2 > 0$ und $V_3 > 0$ und mit H nahezu $= 0$ einen sehr starken Strom, welcher augenblicklich den Elektrometerfaden aus dem Gesichtsfeld des Mikroskopes herausschleudert. Dieser Strom ist offenbar durch die primären Elektronen bedingt, welche bei V_2 und $V_3 > 0$ in die Kammer A gelangen und bei schwachem Magnetfelde auf die Elektrode F abgelenkt werden. Bei einer ganz geringen Vergrößerung des Feldes fällt dieser Strom auf 0 herab. Bei weiterer Verstärkung des Magnetfeldes bis zu einem gewissen Be-

trage H_k ist kein oder nur ein sehr schwacher Strom vorhanden. Angefangen mit H_u tritt wieder ein schnell mit H anwachsender Strom auf, welcher ein Maximum erreicht und ebenso schnell wieder auf 0 abfällt. Eine weitere Verstärkung des Feldes ruft keinen Strom hervor. Typische Kurven sind in der Fig. 2 abgebildet (Kurven 1 und 2). Die Kurve 1 bezieht sich auf den Fall, daß das Salz in E nicht erwärmt, Kurve 2 darauf, daß es durch einen elektrischen Ofen von außen auf die Temperatur 97° C gebracht wurde. Das erste, was unmittelbar auffällt, ist die starke Zunahme der Intensität des Maximums mit der Temperatur des Salzes, d. h. mit der Dampfdichte im Meßgefäß. Daraus ist zu schließen, daß die den Strom verursachenden Ionen von der Ionisation des Salzdampfes und nicht von etwaigen Verunreinigungen herrühren.

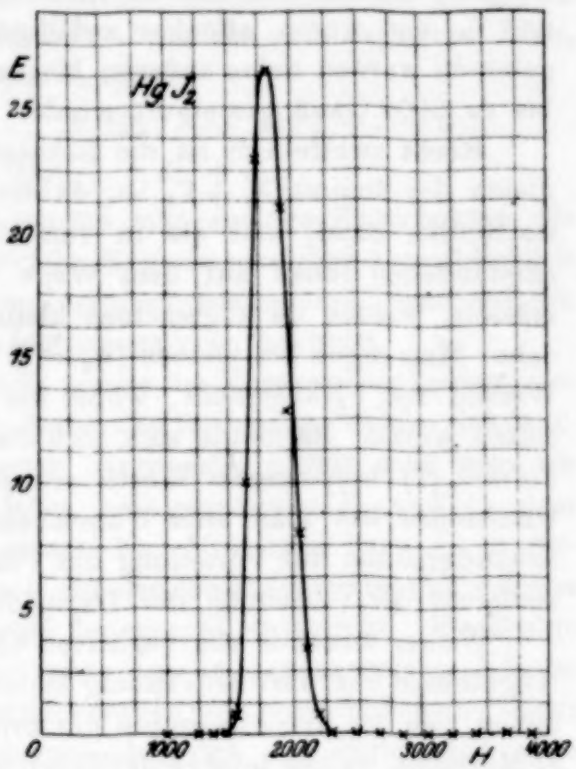


Fig. 3.

Berechnet man die Masse der negativen Ionen nach der Formel (1), so erhält man aus Kurve 1 den Wert $\mu = 34$; denselben Wert erhält man aus einer Reihe anderer Kurven, welche bei verschiedenen V_1 und V_2 und mit nicht erwärmten Salzen aufgenommen wurden. Es sind das also Chloratome mit einer negativen Elementarladung.

Kurve 2 ergibt nach Formel (1) einen Wert $\mu = 28$. Dieser bedeutend niedrigere Wert erklärt sich dadurch, daß die bei der Ionisation von $HgCl_2$ im Raume bc gebildeten einwertigen Cl-Ionen auf dem Wege bis C infolge der großen Dampfdichte mit den $HgCl_2$-Molekülen zusammenstoßen und ihre Geschwindigkeit ganz oder teilweise einbüßen. Daher gelangen sie in den Raum A nicht mit der Energie $V_2 + V_3$, sondern mit einer Energie, welche zwischen V_3 und $V_2 + V_3$ liegt. Setzt man in der Formel (1) anstatt $V = V_2 + V_3$ einfach $V = V_3$, so erhält man nach Kurve 2 $\mu = 40$. Der wahre Wert muß nach obigem zwischen 28 und 40 liegen, was dem mit kleiner Dampfdichte erhaltenen Werte 34 nicht widerspricht.

Ganz ähnliche Kurven wurden mit HgJ_2-Dampf erhalten, mit dem Unterschiede, daß das Strommaximum bei weit größeren H-Werten liegt. Eine von diesen Kurven ist in Fig. 3 abgebildet. Aus einer Reihe von solchen Kurven, welche bei sehr verschiedenen Werten von V_2 und V_3 aufgenommen wurden, erhält man als Mittelwert $\mu = 140$, eine Zahl, welche mit dem Atomgewicht von Jod gut übereinstimmt. Die Ungenauigkeit im Verhältnis von μ_J zu μ_{Cl} erklärt sich aus der früher besprochenen Fehlerquelle. Wir wollen bemerken, daß die einzelnen μ-Werte in den Grenzen 111 bis 166 schwankten, die Schwankungen zeigten aber keinen Zusammenhang mit den Werten von V_2 und V_3 und waren offenbar zufälligen Charakters. Außer den angegebenen wurden keine anderen Maxima beobachtet, obgleich das Feld bis zu 5000 Gauß gesteigert wurde.

Recht zweifelhaft ist die Behauptung, daß die Energie der Ionen gleich der Summe $V_2 + V_3$ ist, da die Ionisation im ganzen Raume bc stattfinden kann, und die in verschiedenen Punkten dieses Raumes entstandenen Ionen auf dem Wege bis c eine Energie aufspeichern müssen, welche im allgemeinen kleiner als V_2 sein wird. Es wurden daher Messungen bei kleinen ($V_2 = 4$ Volt) und großen ($V_2 = 30$ Volt) Werten von V_2 angestellt, wobei die Summe V_2 und V_3 konstant gehalten wurde. Es zeigte sich, daß dieses keinen Einfluß auf die nach Formel (1) berechneten Werte von μ hatte. Eine Erklärung dieses Umstandes hat man aller Wahrscheinlichkeit nach in irgendwelchen Besonderheiten der Verteilung des Potentialgefälles im Raume bc oder vielleicht der Verteilung der Dampfdichte zu suchen.

Woher kommen die negativen Cl- und J-Ionen? Man kann zwei Hypothesen über ihre Entstehung bilden: 1. Die negativen J_--Ionen z. B. bilden sich bei der Absorption der primären Elektronen von seiten der J_2-Moleküle, welche infolge der möglicherweise vorhandenen chemischen Dissoziation von $2\,HgJ_2$ in $2\,HgJ + J_2$ anwesend sind. Dann muß, nach Fajans, das J_2-Molekül in ein neutrales und ein negativ geladenes J-Atom zerfallen, welch letzteres wir bei unserem Verfahren nachweisen.

2. Das J_--Ion wird erhalten als Resultat der Ionisation des HgJ_2-Moleküls durch den Stoß der primären Elektronen, d. h. die Ionisation von HgJ_2 geschieht „elektrolytisch“.

Nach der ersten Hypothese ist eine Ionisation des HgJ_2 zur Bildung der J_--Ionen nicht erforderlich; folglich müssen wir J_- bei beliebigen Werten von V_1 entdecken, sei es, daß V_1 kleiner oder größer ist als das Ionisationspotential von HgJ_2. Nach der zweiten Hypothese erscheinen die J_--Ionen nur bei Werten von V_1, welche größer sind als das Ionisationspotential, und fehlen bei kleineren V_1.

Aus unseren Versuchen bei verschiedenen V_1 fanden wir, daß bei $V_2 = 4$ Volt und V_1 unterhalb etwa 12 Volt keinerlei Anzeichen des Jodmaximums zu entdecken sind; bei $V_1 \simeq 12$ Volt zeigt das Elektrometer die erste Andeutung eines solchen, welches dann mit V_1 rasch anwächst und bei $V_1 = 16$ Volt etwa 0,5 bis 0,1 seines Wertes bei $V_1 = 30$ Volt erreicht. Diese Versuche zeigen also, daß die erste Hypothese nicht zutrifft.

Wir können somit die Tatsache feststellen, daß beim Elektronenstoß mit hinreichender Energie die elektrolytische Dissoziation der $HgCl_2$ und HgJ_2-Moleküle stattfindet. Es entsteht nur die Frage, in welche andere Teile das HgJ_2-Molekül, abgesehen vom negativen J-Ion, zerfällt. Es sind drei Zerfalltypen möglich:

$$1.\ HgJ_2 \longrightarrow HgJ_+ + J_- \qquad 2.\ HgJ_2 \longrightarrow Hg_+ + J + J_-$$

$$3.\ HgJ_2 \longrightarrow Hg_{++} + J_- + J_-$$

Um diese Frage zu entscheiden, mußte man analoge Experimente mit den positiven Ionen anstellen. Solche Experimente sind augenblicklich im Gange, wobei mehrere Maxima erhalten worden sind, was auf die Möglichkeit von verschiedenen Ionisationstypen hinweist.

Unsere Anordnung ermöglicht ferner die Messung der Ionisationspotentiale für die verschiedenen Arten der Ionisation, welche das Auftreten der verschiedenen Ionenarten hervorrufen. Dazu muß man ein Magnetfeld H einschalten, welches bei gegebenen V_2 und V_3 dem Maximum des Stromes $J_F(E)$ entspricht. Mißt man dann J_F in Abhängigkeit von V_1, so findet man leicht das Ionisationspotential, welches dem Auftreten der ausgesonderten Ionensorte entspricht. Vorläufige Messungen solcher Art sind fürs erste nur an den negativen J-Ionen angestellt worden, wobei Ionisationskurven von gewöhnlichem Typus erhalten wurden, aus denen hervorgeht, daß der Strom bei etwa $V_1 = 11$ Volt auftritt, und bei $V_1 = 24$ Volt schroff ausbiegt. Dieser letztere Wert entspricht entweder einer zweiten Ionisierungsart oder aber der doppelten ersten Ionisationsenergie. Berechnet man aus thermochemischen und Ionisierungsdaten die Ionisationspotentiale für die Zerlegungen:

$$2.\ HgJ_2 \longrightarrow Hg_+ + J_- + J \quad \text{und} \quad 3.\ HgJ_2 \longrightarrow Hg_{++} + J_- + J_-$$

so findet man für die erste 11 Volt und für die zweite — 28 Volt.

Wir beabsichtigen demnächst zu Messungen in Dämpfen einwertiger Salze vom Typus $NaCl$ überzugehen, weil dort die Verhältnisse übersichtlicher und ihre Deutung einfacher sein wird. Die Methodik der Messungen an Stoffen, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu kleine Dampfdichten haben, haben wir zum Teil schon ausgearbeitet.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es ist eine Methode zur Untersuchung der Ionisation von Salzdämpfen mit gleichzeitiger Registrierung der Ionenmassen ausgearbeitet worden.

2. Es ist festgestellt worden, daß bei der Ionisation der Dämpfe von $HgCl_2$ und HgJ_2 aus dem Molekül ein einwertiges negatives Halogenion abgesondert wird, und daß dieser Ionisationsvorgang eine bestimmte minimale Energie des stoßenden Elektrons erfordert. Dieser kritische Energiewert beträgt ungefähr 11 Volt.

Zum Schlusse möchten wir dem Akademiker Herrn A. F. Joffé unseren aufrichtigen Dank für sein reges Interesse und seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

Anmerkung bei der Korrektur. Bei der Analyse der sich bei der Ionisation von HgJ_2 bildenden positiven Ionen erhält man Kurven, die fünf Maxima zeigen. Diese Maxima sind aber nicht in allen Kurven gleich gut ausgeprägt, weil sie nahe beieinander liegen. Für die Molekulargewichte der entsprechenden fünf Arten von Ionen bekommt man folgende Mittelwerte: $\mu = 100, 132, 185, 290, 426$. Die Anzahl der Ionen mit $\mu = 185$ wird mehrere Male größer, wenn der Quecksilberdampf aus der Kondensationspumpe in das Gefäß $E-D$ gelangen kann (ohne flüssige Luft in der Falle zwischen Pumpe und Gefäß); dies zeigt, daß wir es dann mit einwertigen Quecksilberionen zu tun haben. Wenn wir als Molekulargewicht dieser Ionen 200 annehmen und die Massen der zwei nächstfolgenden Arten von Ionen dementsprechend umrechnen, erhalten wir die Werte $\mu = 460$ und $\mu = 332$, was mit denjenigen der Ionen HgJ_2^+ ($\mu = 454$) und HgJ^+ ($\mu = 327$) in guter Übereinstimmung ist. Die Deutung der ersten zwei Maxima ist nicht so leicht. Die entsprechenden Ionen bilden sich zweifellos bei der Ionisation des untersuchten Salzes, da diese Maxima ebenso wie die übrigen drei bei der Kühlung des Gefäßes E mit flüssiger Luft verschwinden. Es ist möglich, daß die Ionen mit $\mu = 132$ positive J^+-Ionen sind, diejenigen mit $\mu = 100$ zweiwertige Hg^{++}-Ionen (das letzte Maximum ist äußerst schwach ausgeprägt).

Aus dem Gesagten geht hervor, daß alle drei in unserer Arbeit erwähnten Arten der die Ionisation der HgJ_2 begleitenden Dissoziationen tatsächlich vorkommen. Außerdem ist noch Ionisation ohne Dissoziation möglich (HgJ_2^+), sowie eine Art, bei der positive Ionen mit $\mu = 132$ gebildet werden.

Petrograd, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, November 1923.

Das spektrale Emissionsvermögen und der Schmelzpunkt des Wolframs.

Von **A. G. Worthing** in Cleveland.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1923.)

Pirani und Alterthum[1]), sowie Henning und Heuse[2]) haben neuerdings wichtige Beiträge zur Kenntnis des Schmelzpunktes und des spektralen Emissionsvermögens des Wolframs geliefert. Beide haben jedoch scheinbar einige ältere Arbeiten nicht bemerkt, über die meine Kollegen[3]) und ich[4]) berichtet haben und welche zur Festsetzung einer Temperaturskale des Wolframs geführt haben, die jetzt für Wissenschaft und Handel in den Vereinigten Staaten allgemein angenommen ist.

Die Resultate, welche in diesen neueren Veröffentlichungen mitgeteilt werden, weichen so stark von den unserigen ab, daß eine Vergleichung und eine Diskussion der Unterschiede angezeigt erschien. In dieser Vergleichung schließe ich neue Bestimmungen des spektralen Emissionsvermögens von Wolfram für 0,665 μ und für 0,467 μ bei Zimmertemperatur (300° abs.) und bei 1330° abs. ein; die hierdurch herbeigeführte Änderung der Temperaturskale ist verhältnismäßig nur klein.

Spektrales Emissionsvermögen. Die früher von mir angewandte Methode[5]) benutzte meist röhrenförmige Wolframdrähte mit kleinen Löchern in den Wandungen. Die äußeren und inneren Durchmesser dieser Röhren waren 1,3 und 0,8 mm. Die kleinen Löcher hatten 0,09 oder 0,12 mm Durchmesser. Die Drähte wurden elektrisch erhitzt. Die aus den kleinen Löchern austretende Strahlung war in allen Richtungen, ausgenommen senkrecht zur Oberfläche der gegenüberliegenden Innenseite, immer vollkommen schwarz. Abgesehen von kleinen Korrektionen, die auf geringe Temperaturdifferenzen zwischen den inneren und äußeren Oberflächen zurückzuführen

[1]) ZS. f. Elektrochem. **29**, 5, 1923.

[2]) ZS. f. Phys. **16**, 63, 1923.

[3]) Hyde, Cady u. Forsythe, Astrophys. Journ. **42**, 294, 1915; Hyde, Gen. Electr. Rev. **20**, 819, 1917.

[4]) Phys. Rev. **10**, 377, 1917.

[5]) Pirani benutzte diese Methode bei einer früheren Untersuchung des spektralen Emissionsvermögens von Oxyden und von Kohle (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 19, 1911). Ich bedauere, diese Veröffentlichung beim Durchsuchen der Literatur übersehen zu haben und benutze diese Gelegenheit, um Piranis Priorität anzuerkennen.

sind, ist das Verhältnis der Helligkeit der Oberfläche zu derjenigen eines daneben befindlichen Loches das gesuchte Emissionsvermögen. Die gegenwärtigen Helligkeitsvergleichungen wurden mit einem verschwindenden Glühfadenpyrometer ausgeführt. Die Korrektionen wegen der kleinen Temperaturdifferenzen wurden mit Hilfe früher veröffentlichter Resultate[1]) über die Wärmeleitfähigkeit des glühenden Wolframs berechnet. Reflexionsmessungen bei Zimmertemperatur wurden benutzt, um die Kurven der spektralen Emission nach der Seite der tiefen Temperaturen zu verlängern. Hierbei wurde der ziemlich schlecht geätzte, eben geschliffene Draht benutzt, den vorher schon Weniger und Pfund[2]) zu ihrer Untersuchung des spektralen Reflexionsvermögens bei Glühtemperaturen im Ultrarot verwendet hatten.

Neuerdings sind nun ergänzende Messungen des spektralen Reflexionsvermögens bei Zimmertemperatur und bei 1330° abs. nach der Methode des Glühfaden-Pyrometers ausgeführt worden. Das gesuchte Reflexionsvermögen war das Verhältnis der Helligkeiten einer reflektierten und einer direkt gesehenen nicht reflektierten Strahlungsquelle.

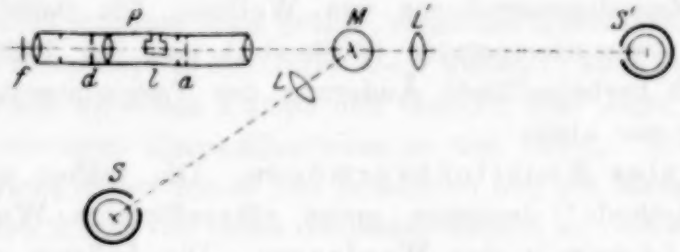


Fig. 1. Schematische Darstellung des Apparats für Reflexionsmessungen.

S ist eine nahezu völlig eingeschlossene Lichtquelle, *M* der in ein Lampengehäuse eingeschlossene bandförmige Draht (Spiegel), dessen Reflexionsvermögen zu messen ist, *L* eine Linse, die die Lichtquelle *S* auf dem Spiegel abbildet, *P* das Glühfadenpyrometer mit der Pyrometerlampe *l*, dem Absorptionsschirm *a*, dem Diaphragma *d* und einem Filter *f* aus farbigem Glas. *S*, *L* und *M* sind auf einem Arm montiert, der um eine durch den Mittelpunkt von *M* gehende vertikale Achse drehbar ist. *S* und *L* nehmen nach der Drehung die Lagen *S'* und *L'* ein, so daß jetzt die nicht reflektierte nahe am Spiegel *M* vorbeigehende Strahlung photometriert werden kann. Die Anordnung der Justiervorrichtungen und der Lochdiaphragmen zur Richtungsprüfung sind nicht eingezeichnet.

Es war nicht nötig, den Spiegeldraht bei *M* mechanisch zu polieren. Statt dessen reichen vielmehr ausgesuchte flache Drähte aus, die durch Brennen in hoher Temperatur teilweise poliert waren.

---

[1]) Worthing, Phys. Rev. **4**, 535, 1914.
[2]) Weniger u. Pfund, Phys. Rev. **14**, 427, 1919.

Wählt man eine Linse L mit sehr großer numerischer Apertur (ein Brillenglas von 20 Dioptrien), so werden die gewöhnlichen kleinen oberflächlichen Unebenheiten in dem Spiegeldraht so durch das unter einem großen Winkel auffallende Licht ausgefüllt, daß der zentrale Teil des reflektierten Bündels, der allein in das Pyrometer eintritt, allen Ansprüchen genügt, wie man an Einzelheiten des reflektierten Bildes erkennt. Solange der Reflexionswinkel klein war, nicht über 15°, verursachten Abweichungen vom Lambertschen Kosinusgesetz[1]) keinen nennenswerten Fehler. Da keine Möglichkeit besteht, daß das reflektierte Licht sich durch wiederholte Spiegelungen, wie in einem Hohlraum, verstärkt — das würde eine scheinbar größere Helligkeit des Bildes von S im Spiegel M ergeben, als sie nach nur einmaliger Spiegelung beobachtet werden kann —, so werden Fehler, die auf merklich mangelhafter Politur beruhen, ein zu geringes Reflexionsvermögen, also ein zu hohes Emissionsvermögen vortäuschen. — Die Schwärzung durch die Umschlußkugel von M war so gering, daß kein nennenswerter Fehler durch die verschiedene Absorption des Glases bei der Messung mit reflektiertem Licht und ohne reflektiertes Licht entstehen konnte.

Die gewonnenen Resultate sind in Tabelle 1 und zusammen mit den früher veröffentlichten Werten der Emissionsvermögen in Fig. 2

Tabelle 1.

Spektrales Emissionsvermögen des Wolframs.

Nummer der Beobachtung	$\lambda = 0{,}665\,\mu$		$\lambda = 0{,}467\,\mu$	
	$T = 300$	1330	300	1330° abs.
1	0,450	—	0,515	—
2	0,473	0,460	0,531	0,524
3	0,475	—	0,501	—
4	0,468	0,469	0,510	0,502
5	0,454	0,444	0,491	0,469
6	0,475	0,458	0,519	0,484
7	0,454	0,454	0,487	0,474
8	0,470	0,459	0,500	0,475
9	0,470	0,441	0,516	0,524
10	0,468	0,453	0,510	0,495
11	0,464	0,439	0,499	—
Mittel: . . .	0,465	0,453	0,507	0,493

dargestellt. In bezug auf die angebrachten kleinen Korrektionen mag auf die vorhergehende Arbeit verwiesen werden.

[1]) Worthing, Astrophys. Journ 36, 345, 1912.

In Anbetracht der verbesserten Versuchsbedingungen wurden die neuen Werte des spektralen Emissionsvermögens bei Zimmertemperatur, wie zu erwarten war, niedriger gefunden als bei den früheren Messungen. Wenn man sie jedoch mit den Resultaten bei

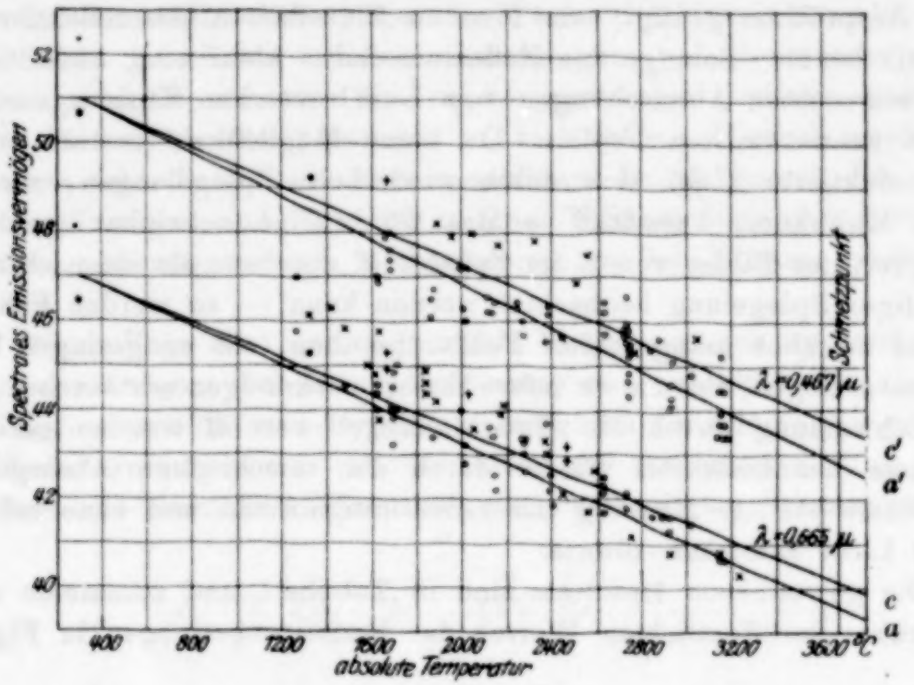


Fig. 2.

× Resultate an unpolierten Drähten in stark schlierigen Glashüllen.
+ Resultate an polierten Drähten in stark schlierigen Glashüllen.
○ Resultate an polierten Drähten in gut klaren Glashüllen.
● Früher nach der Reflexionsmethode bei Zimmertemperatur erhaltene Werte.
✳ Neuere Resultate nach der Reflexionsmethode.
$a\,a'$ ausgeglichene Kurven für die erhaltenen Werte.
$c\,c'$ endgültige Kurven nach Anbringung von Korrektionen für Temperaturdifferenzen zwischen den inneren und äußeren Oberflächen der Drähte.

1330° abs. vergleicht, findet man sie in gutem Einklang mit den zuverlässigeren Werten der früher bei Glühtemperaturen gemessenen spektralen Emissionsvermögen (in Fig. 2 mit ○ bezeichnet). Andere Werte des spektralen Emissionsvermögens bei Zimmertemperatur stammen von v. Wartenberg[1]) (0,514 bei 0,579 μ), Littleton[2]) (0,455 bei 0,589 μ) und Coblentz u. Emerson[3]) (0,465 bei 0,650 μ). Meine Resultate stimmen mit den beiden letzten gut überein.

---

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 105, 1910.
[2]) Phys. Rev. **35**, 308, 1912.
[3]) Bull. Bur. of Stand. **14**, 307, 1917.

Die ausgeglichenen geraden Linien für die spektralen Emissionsvermögen in Fig. 2 weichen ein wenig von den früher veröffentlichten ab. Die Temperaturskale, d. h. die Beziehung zwischen der schwarzen [1]) und der wahren Temperatur, ist ein wenig geändert. Außer in der Nähe des Schmelzpunktes ist dieser Unterschied jedoch praktisch zu vernachlässigen.

Henning und Heuse erhielten von der Temperatur unabhängige Emissionsvermögen (0,489 bei 0,647 μ und 0,488 bei 0,536 μ). Die von mir gefundenen Werte liegen deutlich niedriger und zeigen eine entschiedene Änderung mit der Temperatur. Diese Änderung ist für 0,665 μ unabhängig von mir auch von meinem Kollegen W. E. Forsythe festgestellt. Sie ist ferner in Übereinstimmung mit den Folgerungen, die Hyde [2]) aus einer Untersuchung über die relative Änderung der Kerzenstärke von Wolfram, Kohle und dem schwarzen Körper gezogen hat, wenn diese nach der Methode der Farbengleichheit geprüft werden; weiter mit den Resultaten von Weniger und Pfund [3]) im kurzwelligen Infrarot, von Hulburt [4]) im langwelligen Ultraviolett, und von Shackelford [5]) für die sichtbare Strahlung in einem kleinen Temperaturintervall. Andererseits wird Hennings und Heuses Folgerung der Konstanz des Emissionsvermögens durch eine Arbeit von Langmuir [6]) gestützt, der jedoch jetzt meine Resultate anerkennt. Hennings [7]) frühere Schlußfolgerung der Konstanz ist, wie Hyde [8]) zeigt, auf Grund der Beobachtungsdaten nicht zwingend.

Die verschiedenen Versuchsbedingungen scheinen mir ein gutes Mittel zu liefern, um die Unterschiede zwischen meinen Resultaten und denen von Henning und Heuse zu erklären. Bei meinen Versuchen wurden weder Schwankungen der Helligkeit noch eine große Temperaturdifferenz zwischen der inneren und äußeren Oberfläche beobachtet. In der Arbeit von Henning und Heuse sind dagegen große Temperaturunterschiede verzeichnet, und wenn meine Versuche mit der Lichtbogenentladung zuverlässig sind, muß damit eine beträchtliche Schwankung der Helligkeit verbunden sein. Alles in Allem können wir schließen, daß das spektrale Emissionsvermögen mit steigender Temperatur nicht merklich abnimmt.

---

[1]) Hyde, Phys. Rev. **10**, 396, 1917.
[2]) Astrophys. Journ. **36**, 89, 1912.
[3]) l. c., Phys. Rev. **14**, 427, 1919.
[4]) Astrophys. Journ. **45**, 149, 1917.
[5]) Phys. Rev. **8**, 470, 1916.
[6]) Ebenda **6**, 138, 1915.
[7]) ZS. f. Instrkde. **30**, 61, 1910.
[8]) l. c., Astrophys. Journ. **36**, 109, 1912.

Setzt man die Konstante des Wien-Planckschen Gesetzes $c_2 = 14350\,\mu$.Grad, und nimmt man den Goldschmelzpunkt zu 1336° abs. an, so ergeben meine Messungen die in Tab. 2 aufgeführten Resultate.

Tabelle 2.

Temperaturwerte für Wolfram; $c_2 = 14350\,\mu$.Grad; $T_{\text{Gold}} = 1336°$ abs.

T ° C abs.	$e_{0,665\,\mu}$	$T - S$ ($\lambda = 0{,}665\,\mu$)	ΔT für $\Delta e/e = +0{,}01$
300	0,470	—	—
1000	0,456	34	—
1200	0,452	51	0,6
1400	0,448	70	0,9
1600	0,444	91	1,2
1800	0,440	115	1,5
2000	0,435	143	1,8
2200	0,431	174	2,2
2400	0,427	208	2,6
2600	0,423	244	3,1
2800	0,419	283	3,6
3000	0,415	325	4,1
3200	0,411	371	4,7
3400	0,407	418	5,4
3600	0,403	473	6,0
3645 (Schmelzpunkt)	0,401	486	6,2

Schmelzpunkt. Die Tabelle 3 enthält eine ausgewählte Liste der veröffentlichten Messungen des Schmelzpunktes von Wolfram, auf Grund des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes und bezogen auf den gleichen Wert der Konstante c_2. Werte, die durch ausgedehnte zweifelhafte Extrapolationen oder nach Methoden gewonnen wurden, welche die Verunreinigung durch Kohle nicht ausschließen, wurden unterdrückt. — Die tabellierten Werte weichen, wie man sieht, stark voneinander ab. Vielleicht sollte man die ersten drei Werte ausschließen, weil sie deutlich außerhalb der Gruppe derjenigen liegen, die zu einer Zeit gewonnen wurden, als die Metallurgie des Wolframs und die Methoden der optischen Pyrometrie bereits auf einer sichereren Basis standen. Tut man das, so streuen die übrigbleibenden Werte wenig über 50°.

Unglücklicherweise haben Henning und Heuse nicht angegeben, wie sie die wirksame Wellenlänge λ_e ihrer Pyrometerfilter bestimmten. In der Tat mag man den Eindruck gewinnen, daß eine Unsicherheit, die durch $\Delta\lambda_e/\lambda_e = 0{,}003$ bedingt wird, nicht von der Hand zu weisen ist. Es ist klar, daß die Messungen des spektralen Emissionsvermögens hierdurch nicht beeinflußt werden, wohl aber die auf das

Wiensche Gesetz begründeten Extrapolationen der Temperatur. Denn wir erhalten aus dem Wienschen Gesetz

$$\ln \frac{b_1}{b_0} = \frac{c_2}{\lambda_e}\left(\frac{1}{S_0} - \frac{1}{S_1}\right),$$

wo b_0 und S_0 die spektrale Helligkeit und die Temperatur des schwarzen Körpers bei einer Standardtemperatur bedeuten, als welche man gewöhnlich den Goldschmelzpunkt bei 1336° abs. annimmt; ferner b_1 und S_1 die spektrale Helligkeit und die schwarze Temperatur einer unbekannten Strahlungsquelle, c_2 die Konstante der Wienschen Gleichung und λ_e die „wirksame Wellenlänge" für das im Temperaturintervall S_0 bis S_1 benutzte Filter. Die Abhängigkeit der Temperatur S_1 von λ_e findet man durch Differentiation

$$d S_1 = S_1^2\left(\frac{1}{S_0} - \frac{1}{S_1}\right)\frac{d\lambda_e}{\lambda_e} = S_1\left(\frac{S_1}{S_0} - 1\right)\frac{d\lambda_e}{\lambda_e}.$$

Am Schmelzpunkt des Wolframs, etwa 3650° abs., bedingt eine durch $\Delta\lambda_e/\lambda_e = 0{,}003$ hervorgerufene Unsicherheit von λ_e bei Verwendung eines gewöhnlichen roten Filters mit λ_e = etwa 0,665 μ eine Unsicherheit für S_1 von nahezu 20°.

Früher ist die wirksame Wellenlänge häufiger mit dem scheinbaren Schwerpunkt des von der Pyrometerblende durchgelassenen spektralen Bezirks gemäß einer Beobachtung im Spektrometer identifiziert worden, doch erhält man damit kein sicheres Resultat. Forsythe[1]), der diese Methode auf ein farbiges Glasfilter, ähnlich dem von Henning und Heuse benutzten, anwandte, nahm einen Wert von 0,658 μ an, wogegen genauere Messungen, die später von Hyde, Cady und Forsythe am gleichen Filter ausgeführt wurden, Werte ergaben, die für Extrapolationen zwischen dem Goldschmelzpunkt einerseits und Temperaturen[2]) kurz oberhalb des Goldschmelzpunkts bis zum Schmelzpunkt des Wolframs andererseits zwischen 0,668 μ und 0,664 μ liegen. Forsythes Resultat für den Schmelzpunkt des Wolframs, das er im Jahre 1911 veröffentlichte, war nach dieser Rechnung um etwa 60° fehlerhaft. Diese Änderung der wirksamen Wellenlänge ist in Tabelle 3 in Verbindung mit den Resultaten der amerikanischer Forscher bereits in Rechnung gezogen. Pirani und

[1]) l. c., Astrophys. Journ. **42**, 294, 1915.

[2]) Die Wellenlängen, aus denen die schwarzen Temperaturen und die spektralen Emissionsvermögen abgeleitet werden, unterscheiden sich etwas von den wirksamen Wellenlängen, die bei der Extrapolation der Temperaturen mit Hilfe des Wienschen Gesetzes zu benutzen sind; vgl. Worthing, l. c., Phys. Rev. **10**, 385, 1917; Forsythe, Trans. Faraday Soc. **15**, part 3, 19, 1919 u. Gen. Electr. Rev. **20**, 749, 1917.

Tabelle 3. Ausgewählte Liste von Schmelzpunktsbestimmungen an Wolfram.

(Die spektralen Emissionsvermögen, welche bei der Berechnung der wahren Temperatur aus der Strahlungstemperatur benutzt wurden, sind aus den oben gegebenen, vom Verfasser abgeleiteten Kurven entnommen.)

Beobachter	Jahr	Zustand des Wolframs bei der Helligkeitsmessung	Wellenlänge λ μ	S_λ ($c_2 = 14350\,\mu$.Grad	T ($c_2 = 14350\,\mu$.Grad	T ($14300\,\mu$.Grad
v. Wartenberg[1])	1907	geschmolzene Lichtbogenelektrode	0,5896	2985	3348	3362
Forsythe[2])	1911	elektrisch erhitzter Draht	0,665	3119	3593	3611
Pirani und Meyer[3])	1912	Draht im Quecksilberlichtbogen erhitzt	0,64	3074	3521	3538
Mendenhall[4]) und Forsythe[5])	1914	elektrisch erhitzter Draht	0,665	3174 ± 10	3667 ± 20	3690 ± 20
Langmuir	1915	elektrisch erhitzter Draht und geschmolzene Lichtbogenelektrode	0,665	3134.*)	3614*) ± 30	3636*) ± 30
Worthing[4])	1917	geschmolzene Lichtbogenelektrode	0,665	3174 ± 10	3667 ± 20	3690 ± 20
Luckey[6])	1917	geschmolzene Lichtbogenelektrode	0,665	3169	3660	3683
Pirani und Alterthum[7])	1923	radiales Loch in einem elektrisch erhitzten Stab	0,545–0,548 / 0,580–0,591		3638 ± 60	3660 ± 60
Henning und Heuse[8])	1923	radiales Loch in einer geschmolzenen Lichtbogenelektrode	0,648		3622 ± 50	3644 ± 50
				Nach Gewicht gebildetes Mittel	3645	3668

*) In einer früheren Betrachtung dieser Werte (Phys. Rev. **10**, 392, 1907) habe ich einen Fehler begangen, der die Langmuirschen Temperaturen bzw. gleich 3187°, 3685°, 3708° abs. ergab.

[1]) Chem. Ber. **40**, 3287, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 121, 1910.
[2]) l. c., Astrophys. Journ. **34**, 353, 1911.
[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 426, 1912.
[4]) l. c., Phys. Rev. **10**, 392, 1917.
[5]) l. c., Phys. Rev. **6**, 138, 1915.
[6]) Phys. Rev. **9**, 129, 1917.
[7]) l. c., ZS. f. Elektrochem. **29**, 5, 1923.
[8]) l. c., ZS. f. Phys. **16**, 63, 1923.

Alterthum scheinen dies ebenfalls berücksichtigt zu haben; doch ist das gleiche bei Henning und Heuse nicht sicher. Wenn eine Korrektion anzubringen ist, so wird sie wahrscheinlich ihren Wert bis zum Mittelwert oder noch darüber hinaus erhöhen. Bis dieser zweifelhafte Punkt in der Arbeit von Henning und Heuse aufgeklärt ist, nehmen wir als Schmelzpunkt des Wolframs einen runden Mittelwert von 3645° oder 3665° abs. an, je nachdem man $c_2 = 14\,350$ oder $14\,300\,\mu$.Grad als Basis der Temperaturskale zugrunde legt. Diese Werte sind wahrscheinlich auf 20° sicher.

Zusammenfassung.

Das spektrale Emissionsvermögen des Wolframs wurde bei $0{,}665\,\mu$ und bei $0{,}467\,\mu$ bei Zimmertemperatur und bei 1330° abs. nach der Methode der Reflexion bestimmt. Es ergab sich für $0{,}665\,\mu$ bei 300° und 1330° abs. zu 0,465 und 0,453; für $0{,}467\,\mu$ zu 0,507 und 0,493. Diese Resultate stimmen gut mit anderen Messungen bei Zimmertemperatur und sehr gut mit den früheren Versuchen des Verfassers bei Glühtemperaturen. Die Änderung, welche hierdurch an der früher veröffentlichten Temperaturskale für Wolfram nötig wird, ist nur klein.

Die in der Literatur vorliegenden Bestimmungen des Schmelzpunktes des Wolframs werden diskutiert und zu einem Resultat vereinigt. Das Mittel der wahrscheinlichsten Werte ist, bezogen auf den Goldschmelzpunkt bei 1336° abs. und unter der Annahme von $c_2 = 14350\,\mu$.Grad und 0,401 als spektrales Emissionsvermögen am Schmelzpunkt, gleich 3645° abs.; oder gleich 3665° abs., wenn die Konstante des Wien-Planckschen Gesetzes $c_2 = 14\,300\,\mu$.Grad angenommen wird. Diese Werte sind wahrscheinlich auf 20° sicher.

Herrn Lester Boss, welcher die meisten Reflexionsmessungen ausführte, bin ich für seine Geschicklichkeit und Ausdauer zu Dank verpflichtet.

Nela Research Laboratories, National Lamp Works, Cleveland, Ohio.
Oktober 1923.

Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. I.

Von **G. Hertz** in Eindhoven (Holland).

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1923.)

Nach der Quantentheorie ist zu erwarten, daß ein Atom durch den Stoß eines Elektrons nur dann zur Emission einer bestimmten Spektrallinie veranlaßt werden kann, wenn die kinetische Energie des Elektrons größer ist als ein für die betreffende Spektrallinie charakteristischer Schwellenwert, welchen wir als die Anregungsarbeit dieser Spektrallinie bezeichnen. Die Spannung, welche ein Elektron frei durchlaufen muß, um diese kinetische Energie zu erwerben, nennen wir die Anregungsspannung der Spektrallinie. Für diese Anregungsspannung ergeben sich je nach der Art des Licht emittierenden Systems verschiedene Werte. Im einfachsten Falle des Planckschen Oszillators ist die Anregungsspannung durch die Frequenz bestimmt und gegeben durch die Gleichung $V.e = h\nu$. Im Falle des Bohrschen Atoms dagegen ist die Anregungsarbeit für eine bestimmte Linie gegeben durch die Arbeit, welche nötig ist, um das Atom aus seinem Normalzustand in den höheren der beiden stationären Zustände zu bringen, zwischen denen der Übergang zur Emission der betreffenden Spektrallinie führt. Hier ist daher die Anregungsspannung gegeben durch die Gleichung $V.e = J.e - hT$, wobei J die Ionisierungsspannung und T den kleineren der beiden Terme bedeutet, welche die Spektrallinie charakterisieren.

Experimentell ist das Bestehen einer individuellen Anregungsspannung einwandfrei bisher nur für die Resonanzlinien der Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle sowie für die mit diesen in der gleichen Gruppe des periodischen Systems stehenden Metalle nachgewiesen worden[1]). Auch die Größe der Anregungsspannung hat sich in Übereinstimmung mit dem nach der Quantentheorie zu erwartenden Werte ergeben. Hierdurch wurde die Quantenhaftigkeit des Vorgangs experimentell direkt erwiesen, dagegen konnten die Befunde an diesen Linien nichts mit Bezug auf das Bohrsche Atom-

[1]) J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 512, 1914. J. C. McLennan u. Henderson, Proc. Roy. Soc. **91**, 485, 1915. J. C. McLennan u. H. I. C. Ireton, Phil. Mag. **36**, 461, 1918. P. D. Foote, W. F. Meggers u. F. L. Mohler, Phil. Mag. **42**, 1002, 1921; Astrophys. Journ. **55**, 145, 1922; Phil. Mag. **43**, 659, 1922.

modell aussagen, da für alle Absorptionslinien des unerregten Atoms und damit auch für die Resonanzlinien die Anregungsspannung sich auch für das Bohrsche Atom ebenso wie für den Planckschen Oszillator durch die $h\nu$-Beziehung aus der Frequenz ergeben muß. Für die experimentelle Verifizierung der Bohrschen Deutung der Serienterme als Energiewerte waren daher Beobachtungen über die Anregung von höheren Serienlinien notwendig. Daß überhaupt durch Elektronenstoß nicht nur die der Frequenz der Resonanzlinien entsprechenden Energiequanten übertragen werden, sondern auch Energiequanten, die dem Übergang des Atoms in höhere stationäre Zustände entsprechen, ist durch J. Franck und E. Einsporn [1]) am Quecksilber und durch J. Franck und P. Knipping [2]) am Helium durch Elektronenstoßmessungen gezeigt worden. Da die hierbei beobachteten Energiequanten mit den nach Bohr aus den Serientermen berechneten gut übereinstimmten, so konnte es kaum mehr zweifelhaft sein, daß auch die Emission der zu diesen Termen gehörigen Linien bei den beobachteten Anregungsspannungen einsetzt. Merkwürdigerweise sind nun aber fast alle Beobachter, die in der letzten Zeit die Anregung der Spektrallinien durch Elektronenstoß direkt spektroskopisch untersucht haben, zu einem anderen Ergebnis gekommen. Zwar hat H. Rau [3]) bereits in einer älteren Arbeit gefunden, daß in Helium die Anregungsspannung innerhalb einer Serie mit wachsender Gliednummer zunimmt. Ebenso haben Richardson und Bazzoni [4]) an Helium für verschiedene Linien verschiedene Anregungsspannungen gefunden. Dagegen kommen P. D. Foote und F. W. Meggers [5]) bei ihren Untersuchungen über die Lichterregung in Metalldämpfen zu dem Schlusse, daß sich zwar die Resonanzlinien von bestimmten durch die $h\nu$-Beziehung gegebenen Anregungsspannungen an ohne gleichzeitige Erregung des übrigen Spektrums erregen lassen, daß jedoch sämtliche höheren Serienlinien erst gleichzeitig bei der Ionisierungsspannung auftreten. Zu demselben Resultat kommt A. C. Davies [6]) für Helium und G. Déjardin [7]) für Helium und Quecksilber. Unter diesen Umständen schien es mir nützlich, die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß noch einmal mit Hilfe einer möglichst einwandfreien Versuchsanordnung zu untersuchen.

---

[1]) E. Einsporn, ZS. f. Phys. **5**, 208, 1921.
[2]) J. Franck u. P. Knipping, ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920.
[3]) H. Rau, Sitzungsber. Phys.-Med. Ges. Würzburg 1914, S. 20.
[4]) O. W. Richardson u. C. B. Bazzoni, Nature **98**, 5, 1916.
[5]) P. D. Foote u. F. W. Meggers, Scient. Pap. Bureau of Stand. Nr. 386, 1920.
[6]) A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 599, 1922.
[7]) G. Déjardin, C. R. **175**, 952, 1922.

Die benutzte Methode war im Prinzip dieselbe, wie sie bei den meisten Untersuchungen über diesen Gegenstand angewandt worden ist: Die von einer Glühkathode ausgehenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und treten durch ein Drahtnetz in einen feldfreien Raum ein, in welchem sie mit den Atomen des Gases oder Metalldampfes zusammenstoßen. Das Spektrum des als Folge der Zusammenstöße durch die Atome ausgesandten Lichtes wird in seiner Abhängigkeit von der die Elektronen beschleunigenden Spannung beobachtet. Die wesentlichste Bedingung, die erfüllt sein muß, ist möglichst einheitliche Geschwindigkeit der Elektronen. Da nämlich die Unterschiede der Anregungsspannungen der verschiedenen Linien oft nur wenige Zehntel Volt betragen, so genügen schon verhältnismäßig kleine Ungleichmäßigkeiten, um ihren Nachweis unmöglich zu machen. Fehlerquellen, welche in dieser Beziehung schädlich sein können, sind: 1. Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Punkten der Elektronenquelle (Spannungsabfall am Glühdraht), 2. weite Gitter an Stelle eines engen Drahtnetzes, 3. Störung durch Raumladungen im Beobachtungsraum infolge Benutzung zu großer Stromdichten, 4. Neigung der reinen Elektronenentladung zum Übergang in eine Bogenentladung, insbesondere bei Spannungen in der Nähe der Ionisierungsspannung. Diese Fehlerquellen sind nicht unabhängig voneinander. So wird der Übergang in eine Bogenentladung durch die Verwendung eines zu weiten Gitters begünstigt, andererseits wird durch das Auftreten der Bogenentladung der Fehler infolge zu großen Spannungsabfalls am Glühdraht kompensiert, da ein solcher Niederspannungsbogen meist an einem Punkte des Glühdrahtes ansetzt. Beobachtung des Spektrums eines Niederspannungsbogens zeigt, daß man es darin unter günstigen Bedingungen mit verhältnismäßig einheitlichen Elektronengeschwindigkeiten zu tun hat, indessen sind diese doch offenbar nicht einheitlich genug, um die kleineren Unterschiede in den Anregungsspannungen der höheren Serienglieder hervortreten zu lassen.

Um diese Fehlerquellen nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde eine Anordnung benutzt, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Die Glühkathode K, eine dünne Platinfolie von 6 mm Breite, welche auf der Oberseite einen Fleck von Bariumoxyd trägt, steht dem engmaschigen Drahtnetz N in einem Abstande von nur etwa $^1/_2$ mm gegenüber. Die Platte P ist mit N leitend verbunden. Bei einigen Versuchen wurde der Raum zwischen N und P allseitig bis auf einen Spalt metallisch abgeschlossen, um einen vollkommen feldfreien Raum zu haben, doch hat sich die in der Figur wiedergegebene einfachere Form als ausreichend erwiesen. Bei dieser Anordnung bestand infolge der Benutzung

eines sehr engmaschigen Drahtnetzes und des kleinen Abstandes zwischen Glühkathode und Drahtnetz bei den benutzten Drucken auch bei Spannungen erheblich oberhalb der Ionisierungsspannung keine Gefahr des Übergangs in eine Bogenentladung. Um durch den Spannungsabfall an der Glühkathode keinen Nachteil zu haben, wurde dafür gesorgt, daß nur ein schmaler Querstreifen senkrecht zur Richtung des Glühstromes Elektronen emittierte, so daß zwischen verschiedenen Punkten der Elektronen emittierenden Oberfläche keine Potentialdifferenzen von mehr als etwa 0,1 Volt bestanden. Bei einigen Versuchen wurde dies dadurch erreicht, daß das Oxyd in Form eines nur $^1/_2$ mm breiten Querstreifens auf der Platinfolie angebracht war. Da die Herstellung eines solchen schmalen Streifens indessen schwierig war, wurde später ein größerer Fleck benutzt und der Platinfolie die in Fig. 1 unten rechts gezeichnete Form gegeben. Infolge der erhöhten Stromdichte in der Mitte ergibt sich da ein ziemlich scharfes Temperaturmaximum. Bei der außerordentlich starken Abhängigkeit der Elektronenemission von der Temperatur hat das zur Folge, daß praktisch nur ein im Temperaturmaximum gelegener schmaler Streifen an der Elektronenemission teilnimmt.

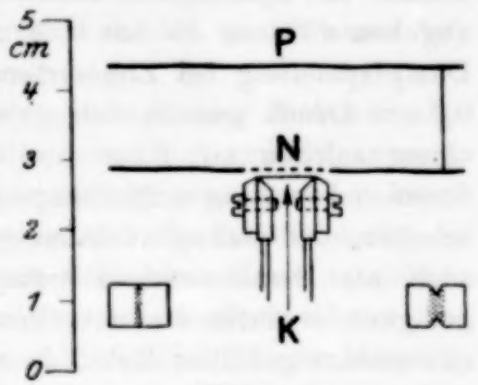


Fig. 1.

Um Störungen durch Raumladungen zu vermeiden, wurde die Stromstärke niemals höher als 10^{-4} Amp. gewählt. Dies ist besonders bei der Untersuchung der Edelgase nötig, wo man wegen der geringeren Ausbeute der unelastischen Stöße mit höheren Drucken arbeiten muß als bei Metalldämpfen. Schon bei kleinen Stromdichten bilden die in dem feldfreien Raume zwischen den Gasatomen hin- und herreflektierten Elektronen eine merkliche Raumladung, welche bewirkt, daß der Raum nicht mehr feldfrei ist, so daß die Elektronen an verschiedenen Stellen verschiedene Geschwindigkeit haben. Daß dies so ist, kann man sehr deutlich sehen, wenn man eine Spannung an das Rohr legt, welche eben oberhalb der Anregungsspannung der zuerst auftretenden Linien ist. Die Raumladung macht sich dann durch einen dunklen Raum in der Gegend größter Elektronendichtheit (unmittelbar vor dem Drahtnetz) bemerkbar. Hier haben nämlich die Elektronen infolge der negativen Raumladung eine kleinere Geschwindigkeit, als der angelegten Spannung entspricht.

Bei Versuchen, bei welchen es auf möglichst große Intensität ankommt, kann man sich von dieser Störung durch die Raumladung frei machen, indem man dem zu untersuchenden Gase eine kleine Menge eines anderen Edelgases oder Metalldampfes zusetzt, dessen Ionisierungsspannung unterhalb der ersten Anregungsspannung des zu untersuchenden Gases liegt. Tut man dies, so sind stets einige positive Ionen anwesend, welche imstande sind, die Raumladung der Elektronen gerade zu kompensieren. Natürlich darf der Druck des Zusatzgases nicht zu hoch sein, da sonst die positive Raumladung zu groß werden würde und zu viele Elektronen ihre Energie an die Atome des Zusatzgases anstatt an die des zu untersuchenden Gases abgeben würden. Es hat sich gezeigt, daß Quecksilberdampf von der Dampfspannung bei Zimmertemperatur als Zusatz zu Neon von etwa 0,6 mm Druck gerade den gewünschten Effekt gibt. Man kann mit einem solchen mit Neon und Quecksilber gefüllten Rohr noch mit Strömen von einigen Milliampere ohne Störung durch die Raumladung arbeiten, und bekommt dabei genügende Intensität, um den Versuch auch als Demonstrationsversuch ausführen zu können. Besonders geeignet ist dafür ein mit einem Helium-Neon-Gemisch unter Quecksilberzusatz gefülltes Rohr, da man mit einem solchen das sukzessive Auftreten der Linien von Quecksilber, Neon und Helium bei den zugehörigen Anregungsspannungen beobachten kann. Auch das Auftreten der Quecksilberresonanzlinie bei etwa 5 Volt ist damit zu zeigen, da sich das Auftreten dieser ultravioletten Linie durch Fluoreszenz der Glaswand bemerkbar macht. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde, um etwaige sekundäre Effekte, wie Einwirkung von erregten Atomen der einen Art auf Atome der anderen, zu vermeiden, ohne Zusatz von Quecksilber gearbeitet, und die Stromstärke genügend klein gewählt, um Störung durch Raumladungen zu vermeiden. Die Intensität war dann verhältnismäßig klein. Die weiter unten reproduzierten Spektralaufnahmen erforderten Belichtungszeiten von 6 bis 12 Stunden.

Schon die oberflächliche subjektive Beobachtung zeigte zweifellos, daß alle untersuchten Linien der Bogenspektren von Quecksilber, Neon und Helium sich entsprechend der Bohrschen Theorie verhalten, das heißt, von bestimmten für die einzelnen Linien oder Gruppen von Linien charakteristischen Anregungsspannungen an auftreten. Genaue Messungen der Anregungsspannungen sind noch nicht durchgeführt. Hierfür ist die Messung der Intensität der Linien in ihrer Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit nötig. Derartige Messungen sind im Gange. Bei den stärkeren Linien läßt sich die Anregungs-

spannung mit einer Genauigkeit von einigen Zehntel Volt durch Feststellung derjenigen Spannung messen, bei welcher die Linien plötzlich auftreten. Die so erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den nach den Serientermen zu erwartenden Werten überein, jedoch ist diese Art der Messung nicht unbedingt zuverlässig.

Auch ohne Intensitätsmessungen läßt sich das sukzessive Auftreten der Linien nachweisen, indem man das Spektrum bei verschiedenen beschleunigenden Spannungen unterhalb der Ionisierungsspannung aufnimmt. Man darf dann nur Linien bekommen, deren Anregungsspannung unterhalb der beschleunigenden Spannung liegt. Erhöht man dann die Spannung um einen bestimmten Betrag, so müssen die dabei neu hinzutretenden Linien sämtlich Linien von höherer Anregungsspannung sein.

Wie bei allen Elektronenstoßmessungen besteht hier die Schwierigkeit der Bestimmung des Absolutwertes der beschleunigenden Spannung, der auch hier nur auf etwa 0,5 Volt genau angegeben werden kann. Für die Messung der Anregungsspannung von Spektrallinien ist es daher der sicherste Weg, den Apparat mit Hilfe eines Gases zu eichen, für welches die Anregungsspannungen aus dem Serienspektrum berechnet werden können, ähnlich wie es verschiedentlich bei der Messung von Anregungsspannungen nach der elektrischen Methode getan worden ist. Wegen dieser Unsicherheit des Absolutwertes sind im folgenden die Werte für die der wirklichen Elektronengeschwindigkeit entsprechende Spannung aus den berechneten Anregungsspannungen der auftretenden bzw. fehlenden Linien abgeleitet. Der Unterschied zwischen den angegebenen Werten und den wirklich am Voltmeter abgelesenen Spannungen lag in allen Fällen zwischen 1,5 und 2 Volt, und in der Tat ergab auch eine direkte Messung der Elektronengeschwindigkeit durch Gegenfelder im Vakuum, daß die anzubringende Korrektur zwischen diesen Grenzen liegen mußte. Man wird somit aus dem Folgenden auf die Übereinstimmung der Absolutwerte mit den nach Bohr aus der Ionisierungsspannung und den Serientermen zu berechnenden mit einer Genauigkeit von 0,5 Volt schließen dürfen.

In den Figuren 2 bis 4 sind eine Reihe von Spektren reproduziert, welche in Quecksilberdampf, Helium und Neon bei Erregung durch Elektronen verschiedener Geschwindigkeit erhalten sind. Die Belichtungszeiten sind bei Quecksilber und Helium so gewählt, daß die stärkeren der schon bei niedrigeren Spannungen auftretenden Linien auf beiden Aufnahmen ungefähr gleiche Intensität haben. Die hinter den Wellenangaben in Klammern beigefügten Zahlen bedeuten die aus der Ionisierungsspannung und den Serientermen berechneten An-

regungsspannungen. Die Aufnahmen mit Quecksilber sind in Quecksilberdampf von etwa 0,03 mm Druck (Dampfspannung bei etwa 60°) aufgenommen. Man erkennt, daß bei der niedrigeren Spannung nur Linien von einer Anregungsspannung kleiner als 8 Volt auftreten, während die bei Erhöhung der Spannung hinzutretenden Linien sämtlich solche von höherer Anregungsspannung sind. Besonders auffallend

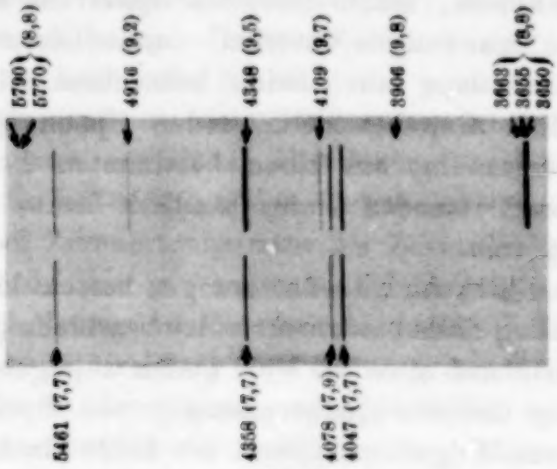


Fig. 2.

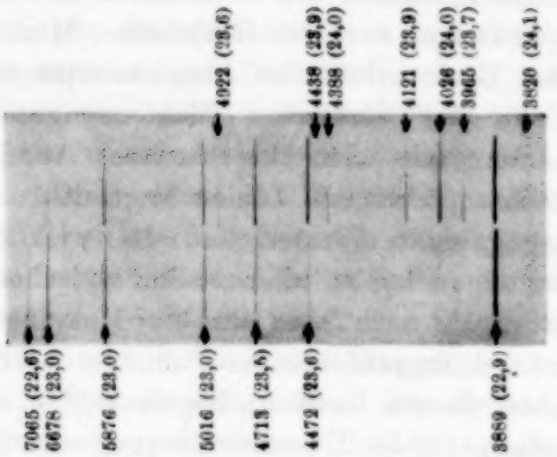


Fig. 3.

ist das Verhalten der starken Linie 3650, welche bei der höheren Spannung weitaus die stärkste Linie ist, bei der niedrigeren Spannung aber vollständig fehlt.

Entsprechendes Verhalten zeigen die Heliumlinien (Fig. 3). Die reproduzierten Spektralaufnahmen sind mit einem Heliumdruck von 0,8 mm gemacht [1]). Nach inzwischen gemachten Versuchen scheint

[1]) Das hier benutzte Helium war nach der vom Verf. kürzlich beschriebenen Diffusionsmethode (ZS. f. Phys. **19**, 35, 1923) aus einem 30 Proz. Helium enthaltenden Helium-Neon-Gemisch abgetrennt.

es mir indessen vorteilhafter, auch bei den Edelgasen mit niedrigeren Drucken zu arbeiten. Im übrigen macht es den Eindruck, daß man, um die scharfe Anregung der Linien zu erhalten, in Helium mit noch kleineren Stromdichten arbeiten muß als zum Beispiel in Neon. Wahrscheinlich spielt hier die Bildung metastabiler Heliumatome eine Rolle. Bei genügend niedrigen Stromdichten erhält man jedenfalls auch im Helium die sukzessive Anregung der Linien entsprechend ihren

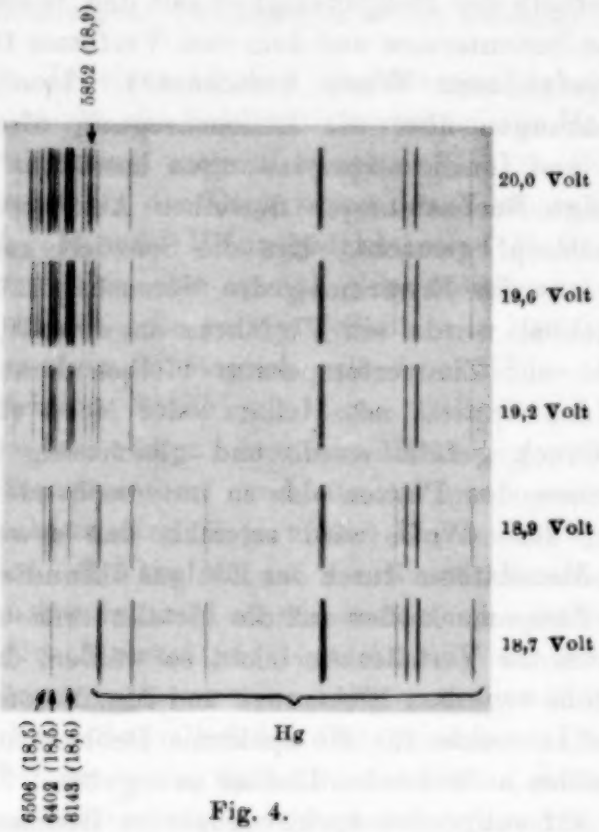


Fig. 4.

Anregungsspannungen. Auch hier besteht, wie die Spektrogramme zeigen, beste Übereinstimmung mit den nach Bohr berechneten Werten.

In Neon wurde mit Drucken zwischen 0,5 und 1 mm gearbeitet. Fig. 4 gibt eine Reihe von Aufnahmen, welche die Entwicklung der Gruppe der roten Neonlinien bei zunehmender Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen wiedergeben. Diese Aufnahmen sind bei Anwesenheit eines Tropfens Quecksilber im Rohr gemacht, die Erscheinung ist jedoch ohne Quecksilber genau dieselbe. Besonders bemerkenswert ist hier das Verhalten der gelben Neonlinie 5852, welche unter normalen Verhältnissen weitaus die stärkste Linie des Neonspektrums ist. Diese Linie muß nach dem Paschenschen Serienschema des Neons [1])

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919.

eine um 0,4 Volt höhere Anregungsspannung haben als die Linien 6143, 6402 und 6506, und in der Tat fehlt bei den niedrigsten zur Erregung dieser Linien genügenden Spannungen die gelbe Linie vollständig, um erst bei Erhöhung der Spannung um einige Zehntel Volt hervorzutreten und bei weiterer Erhöhung bald die anderen Linien an Intensität zu übertreffen.

Auch der Absolutwert der Anregungsspannungen dieser Linien stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Werten überein, welche man aus den Serientermen und dem vom Verfasser für die Ionisierungsspannung gefundenen Werte berechnet [1]). Insofern werden durch die Beobachtungen über die Linienanregung diese Messungen der Anregungs- und Ionisierungsspannungen bestätigt.

Vorläufige Beobachtungen derselben Art wurden an Zink- und an Thalliumdampf gemacht. Um die Schwierigkeiten zu vermeiden, welche sich aus der Erwärmung des Versuchsgefäßes auf hohe Temperatur ergeben, wurde ein Verfahren angewandt, bei welchem das Versuchsrohr auf Zimmertemperatur bleiben konnte. Dies bestand darin, daß der Apparat mit Helium oder Neon von einigen Zehntel Millimeter Druck gefüllt wurde und gleichzeitig in dem feldfreien Raum zwischen den Platten das zu untersuchende Metall verdampft wurde. Auf diese Weise wird erreicht, daß sowohl die Elektronen als auch die Metallatome durch das Edelgas diffundieren und schließlich nach vielen Zusammenstößen auf die Metalloberfläche gelangen. Hierbei lassen sich die Verhältnisse leicht so wählen, daß genügend viele Zusammenstöße zwischen Elektronen und Metallatomen stattfinden, um ausreichende Intensität für die spektrale Beobachtung des bei diesen Zusammenstößen auftretenden Lichtes zu ergeben. Die Versuche haben sich bisher auf subjektive spektroskopische Beobachtung beschränkt. Beim Zink konnte durch geeignete Wahl der Spannung ein Spektrum erhalten werden, welches allein aus dem Triplett 4680, 4722, 4811 bestand, während die starke rote Linie 6362 erst bei einer etwa 1 Volt höheren Spannung auftrat, wieder in Übereinstimmung mit dem nach Bohr zu erwartenden Verhalten.

Bei Thallium wurde die Anregungsspannung der grünen Linie zu 3,5 Volt gemessen. Dies bestätigt, daß in Thallium der $2p_2$-Zustand der Normalzustand ist, wie es auch von Grotrian [2]) durch Absorptionsmessungen gezeigt worden ist.

Eindhoven (Holland), Physik. Lab. d. Philips Glühlampenfabr. A.-G.

[1]) G. Hertz, Proc. Amsterdam **31**, 249, 1922; ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923. Vgl. auch das Schema des Neonspektrums auf S. 313 dieser Arbeit.

[2]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.

Die Berechnung elektrostatischer Potentiale und der Energie von Dipol- und Quadrupolgittern [1].

Von **H. Kornfeld** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1923.)

Einleitung. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde mit einigem Erfolge versucht, die Sublimationswärmen der Halogenwasserstoffe ihrer Größenordnung nach zu verstehen [2]. Die Gitter der genannten Verbindungen (in der Dissertation des Verfassers werden die Betrachtungen auf NH_3 und H_2 ausgedehnt) sind Molekelgitter; die Bindung in ihnen müßte also gemäß den üblichen Anschauungen homöopolarer Natur sein. Es gelingt jedoch, mit Hilfe des aus gaskinetischen Überlegungen hinlänglich geläufigen Bildes, daß die Molekeln der betreffenden Stoffe wie feste elektrische Dipole bzw. Quadrupole aufeinander wirken, hier ein Mittelding zwischen streng heteropolarer (elektrostatischer) und streng homöopolarer Bindung festzustellen. Man kann nämlich (s. unten) Dipole und Quadrupole so zu Gittern anordnen, daß in summa ein Kontraktionsbestreben des Gitters dabei herauskommt, also verstehen, daß die polare Verteilung der Ladungen in der Molekel zur Gitterbildung führen kann. Die zu errechnende Gitterenergie ist dann zur Deutung der Sublimationswärmen heranzuziehen. So ist bei den Halogenwasserstoffen und NH_3 mit einiger Sicherheit zu sagen, daß etwa die Hälfte, wenn nicht noch mehr, der Sublimationswärmen aus dieser heteropolaren Dipolanziehung zu erklären ist. Dagegen scheint bei den Quadrupolgasen — der Gedankengang wurde allerdings nur für H_2 wirklich durchgerechnet — der homöopolare Anteil an der wirklichen Gitterenergie bei weitem zu überwiegen.

Bei den Rechnungen wurden die Dipole und Quadrupole in erster Näherung als punktförmig behandelt. Doch erzielt man bei den Dipolgasen eine Verbesserung im Sinne der oben skizzierten Anschauung, wenn man die endliche Länge der Dipolmomente nicht gegen die Gitterdimensionen vernachlässigt [3].

---

[1] Aus der Dissertation des Verfassers, Göttingen 1923: Über die Bindung der Partikel in den Gittern verschiedener Dipol- und Quadrupolgase.

[2] M. Born und H. Kornfeld, Phys. ZS. **24**, 121, 1923.

[3] Dissertation des Verfassers.

In den folgenden Überlegungen wollen wir die Formeln angeben, die erforderlich sind zur Berechnung elektrostatischer Potentiale und der Energie von Dipol- und Quadrupolgittern mit punktförmig gedachten Partikeln. Dabei gilt es die gleiche Schwierigkeit zu überwinden wie bei der von M. Born[1]), E. Madelung[2]), P. P. Ewald[3]) gegebenen Berechnung elektrostatischer Potentiale von Ionengittern. Denn auch hier konvergieren die quellenmäßigen Darstellungen der Potentiale und Energiesummen nur bedingt, definieren also den wahren physikalischen Wert der betreffenden Größen nicht. Mit Rücksicht auf die oben erwähnten Lösungen der Aufgabe, den eindeutigen Wert der Gittersummen für Ionengitter festzustellen, wird es uns hier ein Leichtes sein, brauchbare Darstellungen der geforderten Größen für unsere Molekelgitter anzugeben.

Die gewonnenen Formeln werden wir dann anwenden zur Bestimmung der Energie eines speziellen regulären Dipolgitters und eines regulären Quadrupolgitters.

1. Definitionen[4]): Wir bezeichnen einen elektrischen Punkt mit dem Potential $\frac{\varepsilon}{|\mathfrak{r}|}$ (ε Ladung, $\mathfrak{r}$ Vektor vom Quellpunkt zum Aufpunkt) als singulären Punkt nullter Ordnung, den Dipol als von erster, den Quadrupol als von zweiter Ordnung usf.

Das Potential eines singulären Punktes $n$ter Ordnung ergibt sich aus dem eines Punktes nullter Ordnung durch Differentiation nach n dem Punkte charakteristischen Richtungen $\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2 \ldots \mathfrak{s}_n$ ($\mathfrak{s}_i$ Einheitsvektor) als

$$(\pm 1)^n \frac{M}{n!} \frac{d^n\left(\frac{1}{|\mathfrak{r}|}\right)}{d\mathfrak{s}_1 \ldots d\mathfrak{s}_n}, \tag{1}$$

wo $+1$ oder (-1) zu setzen ist, je nachdem die Differentiation im Quellpunkte oder Aufpunkte vorgenommen wird. Der Faktor M heißt das Moment des Punktes $n$ter Ordnung.

Es entsteht also ein Punkt $n$ter Ordnung aus zwei Punkten $(n-1)$ter Ordnung entgegengesetzter charakteristischer Richtungen und gleichen Momentes durch den nämlichen Grenzprozeß wie der Dipol aus zwei entgegengesetzten Ladungen.

---

[1]) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, II, § 25. Leipzig, Teubner, 1915.
[2]) E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524, 1919.
[3]) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253, 1921.
[4]) Maxwell-Weinstein, Elektrizität und Magnetismus, Bd. I, S. 199 ff. Berlin, Springer, 1883.

Die Energie einer beliebigen Ladungsverteilung, die das Potential φ erzeugen möge, auf einen Punkte $n$ter Ordnung vom Momente M und den charakteristischen Richtungen $\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2 \ldots \mathfrak{s}_n$ ist gegeben durch den im Aufpunkt (d. h. der Stelle des singulären Punktes) zu bildenden Ausdruck

$$\frac{M}{n!} \frac{d^n \varphi}{d\mathfrak{s}_1 \ldots d\mathfrak{s}_n}. \tag{2}$$

So ergeben sich für die Potentiale von Dipol und Quadrupol gemäß (1)

$$p\left[\frac{d}{d\mathfrak{s}}\left(\frac{1}{|\mathfrak{r}|}\right)\right]_{\text{Quellp.}} = -p\left[\frac{d}{d\mathfrak{s}}\left(\frac{1}{|\mathfrak{r}|}\right)\right]_{\text{Aufp.}} = \frac{(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})}{\mathfrak{r}^3} \quad (\mathfrak{p} = p\mathfrak{s}) \tag{3}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mu}{2}\left[\frac{d^2}{d\mathfrak{s}_1 d\mathfrak{s}_2}\left(\frac{1}{|\mathfrak{r}|}\right)\right]_{\text{Quellp.}} &= (-1)^2 \frac{\mu}{2}\left[\frac{d^2}{d\mathfrak{s}_1 d\mathfrak{s}_2}\left(\frac{1}{\mathfrak{r}}\right)\right]_{\text{Aufp.}} \\ &= \frac{\mu}{2} \cdot \frac{3\,\mathfrak{s}_{1,\mathfrak{r}}\,\mathfrak{s}_{2,\mathfrak{r}} - (\mathfrak{s}_1\,\mathfrak{s}_2)}{\mathfrak{r}^3},\end{aligned} \tag{4}$$

worin p bzw. μ die Momente von Dipol bzw. Quadrupol, $\mathfrak{s}_{1,\mathfrak{r}}$, $\mathfrak{s}_{2,\mathfrak{r}}$ die Komponenten der Einheitsvektoren $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{s}_2$ bezüglich $\mathfrak{r}$ bedeuten mögen. Das Potential eines Quadrupols, für den $\mathfrak{s}_1 = \mathfrak{s}_2 = \mathfrak{s}$ — wir wollen einen solchen, da der Zähler seines Potentials im wesentlichen die erste der zonalen Kugelfunktionen ist, der Kürze halber als „zonalen" Quadrupol bezeichnen —, ist demnach gegeben durch

$$\frac{\mu}{2} \cdot \frac{3\,\mathfrak{s}_{\mathfrak{r}}^2 - 1}{|\mathfrak{r}|^3}. \tag{4a}$$

Die Energie zweier Dipole vom Momente $\mathfrak{p}_1$ bzw. $\mathfrak{p}_2$ aufeinander ist gemäß (2)

$$p_1 p_2 \left\{-\frac{3\,\mathfrak{s}_{1,\mathfrak{r}}\,\mathfrak{s}_{2,\mathfrak{r}}}{|\mathfrak{r}|^3} + \frac{(\mathfrak{s}_1\,\mathfrak{s}_2)}{\mathfrak{r}^3}\right\}, \tag{5}$$

die Energie des Feldes zweier zonaler Quadrupole $\{\mu_1, \mathfrak{s}_1\}$ bzw. $\{\mu_2, \mathfrak{s}_2\}$

$$\begin{aligned}&-\frac{3}{4}\,\mu_1 \cdot \mu_2 \frac{1}{\mathfrak{r}^8}\{-35\,\mathfrak{s}_{1,\mathfrak{r}}^2\,\mathfrak{s}_{2,\mathfrak{r}}^2 + 20 \cdot \mathfrak{s}_{1,\mathfrak{r}}\,\mathfrak{s}_{2,\mathfrak{r}}(\mathfrak{s}_1\,\mathfrak{s}_2) \\ &+ 5\,(\mathfrak{s}_{1,\mathfrak{r}}^2 + \mathfrak{s}_{2,\mathfrak{r}}^2) - 2\,(\mathfrak{s}_1\,\mathfrak{s}_2)^2 - 1\}.\end{aligned} \tag{6}$$

2. Potentiale bei Dipolgittern. Bedeutet $\mathfrak{r}^l$ den Fahrstrahl zu den Punkten eines einfachen Gitters (l steht für die drei Indizes l_1, l_2, l_3) und $\mathfrak{r}$ den zum Aufpunkt weisenden Vektor, so ist das Potential eines einfachen Dipolgitters, dessen Partikel das Moment $\mathfrak{p}$ besitzen mögen, in seiner nur bedingt konvergenten quellenmäßigen Darstellung gegeben durch

$$p \cdot D(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}) = p \cdot \sum_l \frac{d}{d\mathfrak{s}}\left(\frac{1}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|}\right) = -\sum_l \frac{(\mathfrak{p}, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^3}, \tag{7}$$

wenn $\mathfrak{s}$ der Einheitsvektor parallel $\mathfrak{p}$ ist, und die Ableitungen im Aufpunkte genommen werden. Das vom gewöhnlichen verschiedene Vorzeichen rührt hier daher, daß $\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}$ den Vektor Aufpunkt–Quellpunkt bedeutet und nicht wie üblich den entgegengesetzten Vektor.

Es gilt für die Summe $D(\mathfrak{s}, \mathfrak{r})$ einen eindeutigen und wegen rascher Konvergenz für numerische Rechnungen geeigneten Ausdruck zu finden. Zu dem Ende folgende Betrachtung:

Im Raume herrsche ein von beliebiger Ladungsverteilung herrührendes Potential φ. Die Energie dieser Ladungsverteilung auf einen Dipol (Moment $\mathfrak{s}$) im Punkte $\mathfrak{r}$ ist gemäß (2)

$$\left(\frac{d\varphi}{d\mathfrak{s}}\right)_{\mathfrak{r}}. \tag{8}$$

Diese Relation für die Energie ist natürlich auch dann gültig, wenn das Potential φ von einer Ladungsverteilung herrührt, die den Charakter eines Ionengitters besitzt. Und zwar ist, da wir die eindeutige Darstellung des Potentials einer solchen Ladungsverteilung kennen [1]), die Energie in diesem Falle eindeutig definiert.

Damit sind wir in der Lage, eine wesentliche Beziehung angeben zu können für das Potential eines einfachen Dipolgitters. Es bleibt sich nämlich, eben weil formal, d. h. in der quellenmäßigen Darstellung, gleich, ob wir betrachten die Energie des einfachen Ionengitters der Ladung 1 in den Punkten $\mathfrak{r}'$ auf den Dipol vom Momente $-\mathfrak{s}$ im Aufpunkte $\mathfrak{r}$, oder die Energie des einfachen Dipolgitters (Partikelmoment $\mathfrak{s}$) in $\mathfrak{r}'$ auf die diskrete Ladung $+1$ in $\mathfrak{r}$. Auf Grund dieser evidenten Äquivalenz und der Tatsache, daß die eindeutige Darstellung der Potentiale von Ionengittern neutraler Basis ($\sum_k e_k = 0$) bekannt ist, können wir unter Berücksichtigung von (8) den Satz aussprechen:

Der eindeutige Wert des Potentials eines Dipolgitters, dessen Partikel vom Momente $\mathfrak{s}$ bzw. $-\mathfrak{s}$ sich in den Punkten $\mathfrak{r}'$ bzw. $\mathfrak{r}' + \mathfrak{v}$ befinden, im Aufpunkte $\mathfrak{r}$ ist gegeben durch den in $\mathfrak{r}$ nach $\mathfrak{s}$ genommenen Differentialquotienten des Potentials eines Ionengitters mit den Ladungen $+1$ in $\mathfrak{r}' + \mathfrak{v}$, -1 in $\mathfrak{r}'$.

Wir müssen ausgehen von einem Ionengitter neutraler Basis, da dessen Potential andernfalls nicht konvergieren würde, können daher nicht direkt das Potential eines einfachen Dipolgitters angeben, das ja konvergieren muß, da in dem Gitter die Neutralitätsbedingung erfüllt ist. Zur Berechnung benutzen wir die Ewaldschen Potentialformeln, die auf der Transformation der dreifachen Thetafunktionen beruhen.

---

[1]) Siehe Fußnoten 2, 3, 4, S. 28.

Sie lauten in der Bezeichnungsweise des Encyklopädieartikels „Atomtheorie des festen Zustandes“ von M. Born[1]), wenn wir sie hier gleich auf das in obigem Satze angeführte Gitter spezialisieren dürfen,

$$\varphi = [\psi(\mathfrak{r}-\mathfrak{v}) - \psi(\mathfrak{r})], \tag{9}$$

wo

$$\psi(\mathfrak{r}) = \psi_1(\mathfrak{r}) + \psi_2(\mathfrak{r}), \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_1(\mathfrak{r}) &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{1}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r})}, \\ \psi_2(\mathfrak{r}) &= \sum_l \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|)}{\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}} - \frac{\pi}{\Delta\varepsilon^2}. \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

Darin bedeuten:

$\Delta = \mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3]$ das Volumen des von den drei Translationsvektoren $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ des Gitters aufgespannten Parallelepipeds;

$\mathfrak{q}^l$ das 2π-fache der Fahrstrahlen in dem zum Gitter der $\mathfrak{a}_i$ reziproken Gitter mit den Translationsvektoren $\mathfrak{b}_i$, die sich bekanntlich aus den Relationen

$$(\mathfrak{a}_i\mathfrak{b}_k) = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq k, \\ 1 \quad „ \quad i = k \end{cases}$$

bestimmen; $G(x) = 1 - F(x)$, wo $F(x)$ an Stelle des bekannten Gaußschen Fehlerintegrals steht

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\alpha^2} d\alpha;$$

ε einen reellen, positiven Parameter, von dem die Größe $\psi(\mathfrak{r})$ in (10) unabhängig ist.

Der Strich am Summenzeichen in ψ_1 besagt, daß das Glied mit $\mathfrak{q}^l = 0$ fortzulassen ist.

Gemäß unserem Satze gilt nun, wenn wir das Potential des in ihm angeführten Dipolgitters mit $D(\mathfrak{s},\mathfrak{r})$ bezeichnen,

$$D(\mathfrak{s},\mathfrak{r}) = -D(\mathfrak{s},\mathfrak{r}-\mathfrak{v}) + D(\mathfrak{s},\mathfrak{r}), \tag{11}$$

wo

$$D(\mathfrak{s},\mathfrak{r}) = D_1(\mathfrak{s},\mathfrak{r}) + D_2(\mathfrak{s},\mathfrak{r}). \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} D_1(\mathfrak{s},\mathfrak{r}) &= -\frac{d}{d\mathfrak{s}}[\psi_1(\mathfrak{r})] \\ &= -\frac{4\pi i}{\Delta} \sum_l{}' \frac{(\mathfrak{s}\mathfrak{q}^l)}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r})}, \\ D_2(\mathfrak{s},\mathfrak{r}) &= -\frac{d}{d\mathfrak{s}}[\psi_2(\mathfrak{r})] \\ &= -\sum_l (\mathfrak{s},\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}) \left\{ \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^3} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\varepsilon \frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^2} \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

[1]) M. Born, Encyklop. d. math. Wiss. V, 25, Gleichung (427). Wir zitieren den Artikel im folgenden einfach als „Enc.“.

Im $\lim \varepsilon \to 0$ geht die Darstellung (11) über in die quellenmäßige Gestalt des Potentials

$$D(\mathfrak{s},\mathfrak{r}) = + \sum_l \frac{(\mathfrak{s},\mathfrak{r}^l + \mathfrak{v} - \mathfrak{r})}{\mathfrak{r}^l + \mathfrak{v} - \mathfrak{r}^3} - \sum_l \frac{(\mathfrak{s},\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})}{\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}^3}. \tag{13}$$

Die Anteile der beiden Dipolgitter treten in (11) vollkommen getrennt auf und behalten in der Grenze zu $\varepsilon \to 0$ ihren Sinn als quellenmäßige Darstellung des Potentials der einzelnen Gitter, d. h. konvergieren da bereits für sich bedingt infolge der im einfachen Dipolgitter bereits erfüllten Neutralitätsforderung. Wir haben daher diese Anteile als die physikalischen Werte der Potentiale der Einzelgitter selber anzusehen, und finden damit für das Potential eines einfachen Dipolgitters (Moment $\mathfrak{s}$ in $\mathfrak{r}^l$) im Aufpunkte $\mathfrak{r}$ den Ausdruck (12), (12 a).

Gehen wir zum $\lim \varepsilon \to \infty$ über, so ergibt sich aus (12) die Fourierentwicklung des Potentials

$$D(\mathfrak{s},\mathfrak{r}) = -\frac{4\pi i}{\Delta} \sum_l{}' \frac{(\mathfrak{s}\mathfrak{q}^l)}{\mathfrak{q}^{l\,2}} e^{i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r})}. \tag{12'}$$

Diese konvergiert [1]), da das Potential in den Gitterpunkten niedriger als dritter Ordnung unendlich wird, sicher in der ganzen Zelle, mit Ausnahme der durch die Gitterpunkte gehenden zu den Zellwänden parallelen Ebenen. In diesem einfachsten Falle also in der ganzen Zelle außer auf den Zellwänden selber. Die Darstellung (12) konvergiert mit Ausnahme der Gitterpunkte überall absolut und gleichmäßig, und zwar erheblich rascher als die Fourierentwicklung.

Das Potential eines beliebigen Dipolgitters, dessen Partikel vom Momente $\mathfrak{p}_k$ sich in den Punkten $\mathfrak{r}^l + \mathfrak{r}_k$ befinden mögen, ergibt sich gemäß unsern Formeln als

$$\mathrm{D}(\mathfrak{r}) = \sum_k p_k D(\mathfrak{s}_k, \mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k) = \sum_k p_k \{D_1(\mathfrak{s}_k, \mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k) + D_2(\mathfrak{s}_k, \mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k)\}, \tag{13}$$

aus welcher Darstellung im $\lim \varepsilon \to \infty$ die Fourierentwicklung folgt

$$\mathrm{D}(\mathfrak{r}) = \sum_l{}' d^l e^{i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r})}, \tag{13'}$$

wo

$$d^l = -\frac{4\pi i}{\Delta} \sum_k \frac{(\mathfrak{p}_k \mathfrak{q}^l)}{\mathfrak{q}^{l\,2}} e^{-i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_k)}. \tag{13' a}$$

Die Ableitung läßt natürlich an Exaktheit zu wünschen übrig. Doch hat sie zumindest den gleichen Grad von Strenge wie die von Ewald [2]) bei der Berechnung der Potentiale von Ionengittern an-

[1]) Vgl. dazu M. Born, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig, Teubner, 1915, Anhang über die Theorie der dreifachen Fourierreihen.

[2]) l. c. Anm. 3, S. 28.

gewandte Methode des im Unendlichen „verschwimmenden" Kristalls. Im übrigen führt diese Methode auch hier zu den Resultaten (12) und (13)[1]).

Dann noch ein Wort darüber, warum sich in unserem Falle die von Madelung[2]) und Born[3]) benutzte, von letzterem auf die Ableitung der Ewaldschen Formeln übertragene, exakte Beweismethode nicht anwenden läßt. Diese besteht darin: Man entwickelt die periodische Ladungsverteilung (Dichte ϱ) in eine Fourierreihe, schreibt die formale Fourierentwicklung des gesuchten Potentials φ auf und führt die letztere auf die erstere zurück mit Hilfe der Poissonschen Differentialgleichung

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = -4\pi\varrho.$$

In der aus dieser Beziehung erhaltenen Darstellung des Potentials nimmt man dann die Thetatransformation vor und erhält dadurch die Ewaldschen Formeln. Hier muß diese Methode aus dem einfachen Grunde versagen, weil wegen der Unbestimmtheit der Ladungsdichte ϱ bei Dipolen die erforderliche Fourierreihe für $4\pi\varrho$ nicht anzugeben ist.

3. Energie und Selbstenergie bei Dipolgittern. Die quellenmäßige Darstellung der Energie eines einfachen Dipolgitters (Partikelmoment $\mathfrak{p}_1$ in $\mathfrak{r}^l$) auf einen Dipol (Moment $\mathfrak{p}_2$) in $\mathfrak{r}$ ist gemäß (5) gegeben durch

$$p_1 \cdot p_2 \cdot E(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) = p_1 p_2 \cdot \mathop{\mathsf{S}}_l \left\{ \frac{-3\, \mathfrak{s}_{1,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}}\, \mathfrak{s}_{2,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}} + (\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^3} \right\}. \tag{14}$$

Die Summe E konvergiert nur bedingt, es gilt also, eine eindeutige Darstellung für sie zu finden.

Gemäß (8) ergibt sich eine solche aus (12) und (12a) als

$$E(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) = E_1(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) + E_2(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2), \tag{15}$$

wo die Teilsummen in den Bedeutungen stehen

$$\left.\begin{aligned}
E_1(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) &= \frac{4\pi}{\Delta} \mathop{\mathsf{S}}_l{}' \frac{(\mathfrak{s}_1 \mathfrak{q}^l)(\mathfrak{s}_2 \mathfrak{q}^l)}{|\mathfrak{q}^l|^2}\, e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}, \\
E_2(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) &= -\mathop{\mathsf{S}}_l (\mathfrak{s}_1, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})(\mathfrak{s}_2, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}) \left\{ 3 \cdot \frac{G(\varepsilon\, |\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^5} \right. \\
&\quad \left. + \frac{6}{\sqrt{\pi}}\, \varepsilon\, \frac{e^{-\varepsilon^2 |\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^4} + \frac{4}{\sqrt{\pi}}\, \varepsilon^3\, \frac{e^{-\varepsilon^2 |\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2} \right\} \\
&\quad + \mathop{\mathsf{S}}_l (\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2) \left\{ \frac{G(\varepsilon\, |\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^3} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, \varepsilon\, \frac{e^{-\varepsilon^2 |\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2} \right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{15a}$$

[1]) Dissertation des Verf. § 1.
[2]) l. c. Anm. 2, S. 28.
[3]) M. Born, Enc. Nr. 37.

Wie ohne weiteres ersichtlich ist, ergibt sich aus (15), (15 a) im $\lim \varepsilon \to 0$ die quellenmäßige Darstellung der Energie E. Geht man zum $\lim \varepsilon \to \infty$ über, so erhält man die formale Fourierentwicklung

$$E(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_i{}' \frac{(\mathfrak{s}_1 \mathfrak{q}^l)(\mathfrak{s}_2 \mathfrak{q}^l)}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}. \tag{16}$$

Ob diese Reihe noch einen Sinn hat, läßt sich ohne genauere Untersuchung nicht entscheiden. Denn da die Energie, wie ihrer Darstellung (14) zu entnehmen ist, im Falle der Annäherung des Aufdipols an den Gitterpunkt $\mathfrak{r}^l$ aus Richtungen, für die

$$(\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2) - 3\,\mathfrak{s}_{1,\,\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}}\,\mathfrak{s}_{2,\,\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}} \neq 0,$$

von dritter Ordnung unendlich wird, erscheint es fraglich, ob die über die Zelle (Periodizitätsbereich) erstreckten Koeffizientenintegrale der Energie existieren. Doch hat diese Frage für uns weiter kein Interesse.

$E(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2)$ hat die Bedeutung der Energie zweier einfacher Dipolgitter aufeinander pro Zelle. Der auf einen Dipol entfallende Teil der Gesamtenergie der beiden Gitter aufeinander ist also mit

$$\frac{1}{2} E(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2)$$

anzusetzen.

Für die Berechnung der gesamten Energie eines Dipolgitters ist erforderlich die Kenntnis der „Selbstenergie" eines einfachen Gitters, d. h. der Wirkung aller Partikel des einfachen Gitters mit Ausnahme einer einzigen auf eben diesen ausgenommenen Dipol. Wir berechnen diese Größe für den im Punkte $\mathfrak{r}^l = 0$ befindlichen Dipol, wobei wir die Eigentümlichkeit der Dipolsingularität benutzen werden.

Zunächst einmal denken wir uns die Formeln (15), (15 a) spezialisiert auf den Fall $\mathfrak{s}_1 = \mathfrak{s}_2 = \mathfrak{s}$. Es folgt aus der Energieformel [gemäß (5)] des Feldes zwischen einem Dipol ($\mathfrak{s}$) in $\mathfrak{r}^l = 0$ und dem Dipol ($\mathfrak{s}$) in $\mathfrak{r}$,

$$\frac{1}{|\mathfrak{r}|^3} \{1 - 3\,\mathfrak{s}_{\mathfrak{r}}^2\},$$

daß dieser Energiebetrag verschwindet auf einem Kreiskegel, der seine Spitze im Punkte $\mathfrak{r}^l = 0$ hat und die Richtung $\mathfrak{s}$ zur Achse besitzt. Es ist das offenbar der Kegel, bei dem der Kosinus des Winkels zwischen $\mathfrak{s}$ und erzeugendem Vektor $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{s}_{\mathfrak{r}}$, die Relation

$$3\,\mathfrak{s}_{\mathfrak{r}}^2 = 1 \tag{17}$$

befriedigt. Bleiben wir mit dem Aufdipol dauernd auf diesem Kegel, so fällt die Wirkung des in $\mathfrak{r}^l = 0$ befindlichen Dipols auf diesen

überhaupt heraus, und bei einem Grenzübergang zu $\mathfrak{r} = 0$ bei fester $\mathfrak{r}$-Richtung finden wir die gesuchte Selbstenergie des Gitters.

In den Formeln sieht die Sache folgendermaßen aus: Die auf $\mathfrak{s}_1 = \mathfrak{s}_2 = \mathfrak{s}$ spezialisierten Darstellungen (15), (15a) ergeben, wenn wir den Punkt $\mathfrak{r}$ auf dem oben beschriebenen Kegel wählen, eben wegen (17)

$$E(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}, \mathfrak{s}) = E_1(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}) + E_2(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}). \tag{18}$$

$$\left.\begin{aligned} E_1(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}) &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{q}^l)^2}{|\mathfrak{q}^l|^2}\, e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l\,\mathfrak{r})}, \\ E_2(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}) &= -\sum_l{}' (\mathfrak{s}, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})^2 \left\{ 3\,\frac{G(\varepsilon\,|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^5} \right. \\ &\quad \left. + \frac{6}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^4} + \frac{4}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon^3\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2} \right\} \\ &\quad + \sum_l{}' \left\{ \frac{G(\varepsilon\,|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^3} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2} \right\} \\ &\quad - \frac{4}{\sqrt{\pi}}\,\mathfrak{s}_\mathfrak{r}^2\,\varepsilon^3\,e^{-\varepsilon^2 r^2}, \end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

wo der Strich am Summenzeichen in E_2 andeutet, daß die auf $\mathfrak{r}^l = 0$ bezüglichen Glieder herausgefallen sind. Wie man direkt übersieht, steckt in den Formeln nichts mehr, was wegen Unendlichwerdens einem Grenzübergang zu $\mathfrak{r} = 0$ hinderlich sein könnte. Wir dürfen daher den Grenzprozeß, und zwar der gleichmäßigen Konvergenz der Reihen (18a) halber, gliedweise vollziehen und erhalten, wenn wir beachten, daß wir wegen (17) $\mathfrak{s}_\mathfrak{r}^2$ durch $^1/_3$ ersetzen können, als Selbstenergie des einfachen Gitters von Einheitsdipolen $\mathfrak{s}$

$$E'(\mathfrak{s}) = E_1'(\mathfrak{s}) + E_2'(\mathfrak{s}), \tag{19}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} E_1'(\mathfrak{s}) &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{(\mathfrak{s}\,\mathfrak{q}^l)^2}{|\mathfrak{q}^l|^2}\, e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2} - \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\,\varepsilon^3, \\ E_2'(\mathfrak{s}) &= -\sum_l{}' (\mathfrak{s}\,\mathfrak{r}^l)^2 \left\{ 3\,\frac{G(\varepsilon\,|\mathfrak{r}^l|)}{|\mathfrak{r}^l|^5} + \frac{6}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l|^2}}{|\mathfrak{r}^l|^4} + \frac{4}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon^3\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l|^2}}{|\mathfrak{r}^l|^2} \right\} \\ &\quad + \sum_l{}' \left\{ \frac{G(\varepsilon\,|\mathfrak{r}^l|)}{|\mathfrak{r}^l|^3} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l|^2}}{|\mathfrak{r}^l|^2} \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

Will man die Gesamtenergie eines einfachen Gitters berechnen, so ist dabei zu beachten, daß über je ein Dipolpaar zweimal summiert wird, also $^1/_2 E'(\mathfrak{s})$ als der auf einen Dipol entfallende Teil der Gesamtenergie zu betrachten ist.

Die Selbstenergie eines Gitters von Dipolen beliebigen Moments p parallel $\mathfrak{s}$ erhält man aus (19) einfach als

$$p^2 E'(\mathfrak{s}). \tag{19'}$$

Eine andere, rein rechnerische Ableitung der eindeutigen Darstellung für die Selbstenergie wäre diese: Man subtrahiert von den auf $\mathfrak{s}_1 = \mathfrak{s}_2 = \mathfrak{s}$ spezialisierten Formeln (15), (15a) ganz formal die Wirkung des Dipols in $\mathfrak{r}^l = 0$, also

$$\frac{1 - 3\mathfrak{s}_\mathfrak{r}^2}{|\mathfrak{r}|^3},$$

und geht dann zum lim $\mathfrak{r} = 0$ über. Das Resultat ist, wie man sich leicht überzeugt, das gleiche wie oben[1]).

4. Potentiale, Energie und Selbstenergie bei Quadrupolgittern. Auf Grund der Analogien zwischen den Definitionen der Potentiale und der Energie bei Dipolen und Quadrupolen bleibt die Methode der Ableitung der entsprechenden Formeln für Quadrupolgitter die nämliche wie oben. Es handelt sich einfach wieder um Differentiationen der Ewaldschen Formeln (10) nach gewissen, den Quadrupolen charakteristischen Richtungen. Wir können uns daher darauf beschränken, die Resultate anzugeben[2]).

Man findet als Potential eines einfachen Quadrupolgitters (Partikel vom Momente μ und den charakteristischen Richtungen $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$) im Aufpunkte $\mathfrak{r}$ die Darstellung

$$\mu \cdot Q(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) = \mu \{ Q_1(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) + Q_2(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) \}, \tag{20}$$

$$\left.\begin{aligned}
Q_1(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) &= -\frac{2\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{(\mathfrak{s}_1 \mathfrak{q}^l)(\mathfrak{s}_2 \mathfrak{q}^l)}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}, \\
Q_2(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) &= \sum_l (\mathfrak{s}_1, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})(\mathfrak{s}_2, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}) \left| \frac{3}{2} \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^5} \right. \\
&\quad + \frac{3}{\sqrt{\pi}} \varepsilon \frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^4} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon^2 \left. \frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2} \right| \\
&\quad - \sum_l (\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2) \left\{ \frac{1}{2} \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^3} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \varepsilon \frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|_2}}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^2} \right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{20a}$$

Die bis auf das Vorzeichen und den Faktor $^1/_2$ vollständige formale Übereinstimmung der Größen $Q(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2)$ und $E(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2)$ ist auf Grund der Definitionen (4) und (5) von vornherein zu erwarten.

---

[1]) Durchführung in der Dissertation des Verfassers.

[2]) Durchführung siehe Dissertation des Verfassers.

Im Spezialfalle des zonalen Quadrupols, wo also $\mathfrak{s}_1 = \mathfrak{s}_2 = \mathfrak{s}$, haben wir

$$\mu \,.\, Q(\mathfrak{r},\mathfrak{s}) = \mu\, Q_1(\mathfrak{r},\mathfrak{s}) + \mu\, Q_2(\mathfrak{r},\mathfrak{s}). \tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned} Q_1(\mathfrak{r},\mathfrak{s}) &= -\frac{2\pi}{\Delta}\sum_l{}' \frac{(\mathfrak{s}\mathfrak{q}^l)^2}{|\mathfrak{q}^l|^2}\, e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r})}, \\ Q_2(\mathfrak{r},\mathfrak{s}) &= \sum_l (\mathfrak{s},\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r})^2 \left\{\frac{3}{2}\,\frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^5} + \frac{3}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^4}\right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon^3\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^2}\right\} \\ &\quad - \sum_l \left\{\frac{1}{2}\,\frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^3} + \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\,\frac{e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^2}}{|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{21a}$$

Im lim $\varepsilon \to 0$ gehen aus (20) und (21) die entsprechenden quellenmäßigen Darstellungen hervor, im lim $\varepsilon \to \infty$ die Fourierentwicklungen, über deren Konvergenz, wie bereits im Anschluß an (16) angedeutet, noch zu entscheiden wäre.

Für die Energie eines einfachen Gitters zonaler Partikel $(\mu_1, \mathfrak{s}_1)$ auf ein anderes einfaches Gitter $(\mu_2, \mathfrak{s}_2)$ derselben Gitterkonstanten ergibt sich pro Zelle der Wert

$$\mu_1\mu_2\,\mathsf{E}(\mathfrak{r},\mathfrak{s}_1,\mathfrak{s}_2) = \mu_1\mu_2\,\{\mathsf{E}_1(\mathfrak{r},\mathfrak{s}_1,\mathfrak{s}_2) + \mathsf{E}_2(\mathfrak{r},\mathfrak{s}_1,\mathfrak{s}_2)\}, \tag{22}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{E}_1(\mathfrak{r},\mathfrak{s}_1,\mathfrak{s}_2) &= \frac{\pi}{\Delta}\sum_l{}' \frac{(\mathfrak{s}_1\mathfrak{q}^l)^2(\mathfrak{s}_2\mathfrak{q}^l)^2}{|\mathfrak{q}^l|^2}\, e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l\mathfrak{r})}, \\ \mathsf{E}_2(\mathfrak{r},\mathfrak{s}_1,\mathfrak{s}_2) &= \sum_l [1 + 2(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s}_2)^2]\, u(|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|) \\ &\quad - \sum_l [(\mathfrak{s}_1,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r})^2 + (\mathfrak{s}_2,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r})^2 + 4(\mathfrak{s}_1,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r})(\mathfrak{s}_2,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r})(\mathfrak{s}_1\mathfrak{s}_2)]\, v(|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|) \\ &\quad + \sum_l (\mathfrak{s}_1,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r})^2(\mathfrak{s}_2,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r})^2\, w(|\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}|). \end{aligned}\right\} \tag{22a}$$

Darin bedeuten dann

$$\left.\begin{aligned} u(r) &= \frac{3}{4}\,\frac{G(\varepsilon r)}{r^5} + \frac{3}{2\sqrt{\pi}}\,\varepsilon\,\frac{e^{-\varepsilon^2 r^2}}{r^4} + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\varepsilon^3\,\frac{e^{-\varepsilon^2 r^2}}{r^2}, \\ v(r) &= \frac{15}{4}\,\frac{G(\varepsilon r)}{r^7} + \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\varepsilon^2 r^2}\left\{\frac{15}{2}\cdot\frac{1}{r^6} + \frac{5\,.\,\varepsilon^2}{r^4} + \frac{2\,.\,\varepsilon^4}{r^2}\right\}, \\ w(r) &= \frac{105}{4}\,\frac{G(\varepsilon r)}{r^9} + \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\varepsilon^2 r^2}\left\{\frac{105}{2}\cdot\frac{1}{r^8} + \frac{35\varepsilon^2}{r^6} + \frac{14\,.\,\varepsilon^4}{r^4} + \frac{4\,.\,\varepsilon^6}{r^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{22b}$$

Trotzdem die Darstellung (22) recht unhandlich scheint, läßt sich mit ihr besser rechnen als mit der in diesem Falle bereits absolut konvergierenden quellenmäßigen Darstellung der Energie,

$$\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \mathsf{E}(\mathfrak{r}, \mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2) = -\frac{3}{4} \cdot \mu_1 \mu_2 \sum_l \frac{1}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|^5} \{-35 \mathfrak{e}_{1,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}}^2 \mathfrak{e}_{2,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}}^2$$
$$+ 20 \mathfrak{e}_{1,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}} \mathfrak{e}_{2,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}} (\mathfrak{e}_1 \mathfrak{e}_2) + 5(\mathfrak{e}_{1,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}}^2 + \mathfrak{e}_{2,\mathfrak{r}^l-\mathfrak{r}}^2) - 2(\mathfrak{e}_1 \mathfrak{e}_2)^2 - 1\}, \quad (23)$$

da sie schneller konvergiert und sich bei Gittern hoher Symmetrie sehr vereinfacht.

Für die Selbstenergie eines einfachen Gitters zonaler Quadrupole $(\mu, \mathfrak{e})$ ergibt sich aus (22) unter Anwendung der üblichen Methode

$$\mathsf{E}'(\mathfrak{e}) = \mathsf{E}_1'(\mathfrak{e}) + \mathsf{E}_2'(\mathfrak{e}). \quad (24)$$

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{E}_1'(\mathfrak{e}) &= \frac{\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{q}^l)^4}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2} - \frac{6}{5 \cdot \sqrt{\pi}} \varepsilon^5, \\ \mathsf{E}_2'(\mathfrak{e}) &= 3 \cdot \sum_l{}' u(|\mathfrak{r}^l|) - 6 \cdot \sum_l{}' (\mathfrak{e}, \mathfrak{r}^l)^2 v(|\mathfrak{r}^l|) + \sum_l{}' (\mathfrak{e}, \mathfrak{r}^l)^4 w(|\mathfrak{r}^l|), \end{aligned}\right\} \quad (24a)$$

wo u, v, w in den Bedeutungen (22b) stehen, und der Strich an den Summenzeichen in $\mathsf{E}_2'(\mathfrak{e})$ wie üblich das Fehlen der Glieder mit $\mathfrak{r}^l = 0$ anzeigt.

Bei Berechnungen der Gesamtenergie eines Gitters, wo bekanntlich über jedes Quadrupolpaar zweimal summiert wird, ist darauf zu achten, daß als Energie pro Quadrupol nur die Hälfte der durch (22) und (24) definierten Größen zu veranschlagen ist.

5. Die Energie eines speziellen regulären Dipolgitters. Das Dipolgitter, das M. Born und der Verfasser für die Halogenwasserstoffe postulierten, ist folgendes [1]):

Man denke sich zwei kongruente reguläre Tetraeder so ineinandergestellt, daß ihre Ecken einen Würfel bilden. In den Ecken des einen Tetraeders seien Dipole so angebracht, daß die positiven Pole ihrer Momente $p = |\mathfrak{p}_k|$ nach dem Zentrum zeigen; die in den Ecken des anderen Tetraeders befindlichen Dipole desselben Moments mögen vom Zentrum fortweisen. Aus diesem Dipolwürfel von der Kantenlänge $\frac{\delta}{2}$ erzeuge man das Gitter durch Translationen parallel zu den Würfelkanten mit der Periode δ. Die Zelle vom Volumen $\Delta = \delta^3$ enthält also acht Dipole in der Richtung der vier Raumdiagonalen des Würfels (Fig. 1).

Wir beschreiben die Basis genauer in folgender Tabelle, wo wir neben die Koordinaten der Basispunkte die Momentkomponenten der

[1]) Wir verdanken die Angabe dieses Gitters Herrn Prof. Born.

in ihnen befindlichen Dipole bezüglich der Translationsrichtungen setzen.

Tabelle 1.

Basispunkt	Momentkomponenten
$0,\ 0,\ 0$ $\frac{1}{2}\delta,\ \frac{1}{2}\delta,\ \frac{1}{2}\delta$	$\frac{p}{\sqrt{3}},\ \frac{p}{\sqrt{3}},\ \frac{p}{\sqrt{3}}$
$\frac{1}{2}\delta,\ 0,\ 0$ $0,\ \frac{1}{2}\delta,\ \frac{1}{2}\delta$	$\frac{p}{\sqrt{3}},\ -\frac{p}{\sqrt{3}},\ -\frac{p}{\sqrt{3}}$
$0,\ \frac{1}{2}\delta,\ 0$ $\frac{1}{2}\delta,\ 0,\ \frac{1}{2}\delta$	$-\frac{p}{\sqrt{3}},\ \frac{p}{\sqrt{3}},\ -\frac{p}{\sqrt{3}}$
$0,\ 0,\ \frac{1}{2}\delta$ $\frac{1}{2}\delta,\ \frac{1}{2}\delta,\ 0$	$-\frac{p}{\sqrt{3}},\ -\frac{p}{\sqrt{3}},\ \frac{p}{\sqrt{3}}$

Das Gitter besitzt eine beträchtliche Ähnlichkeit mit dem bekannten Gitter der Alkalihalogenide. Je zwei Nachbardipole auf einer Würfelkante ziehen sich nämlich an, weil sie sich die entgegengesetzten Pole zukehren, genau so, wie sich Nachbarionen im NaCl-Gitter anziehen. Ferner stoßen sich je zwei Dipole ab, die auf einer

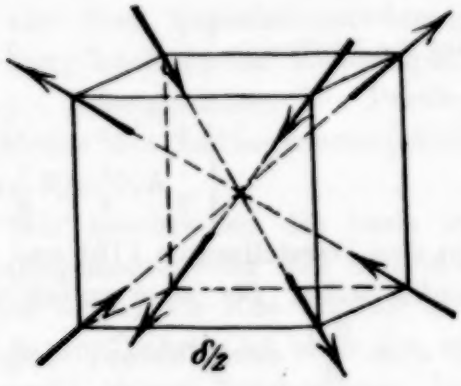


Fig. 1.

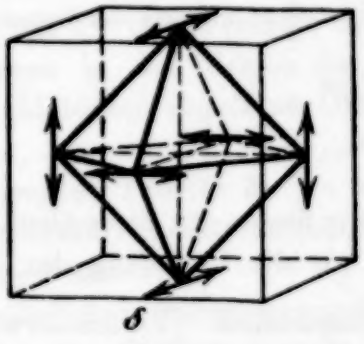


Fig. 2.

Flächendiagonale des Würfels benachbart sind; und solche, die Nachbarn sind auf einer Raumdiagonale, ziehen sich wieder an; alles ganz analog den Verhältnissen für die Ionen des NaCl-Gitters.

Was die Frage nach der Stabilität dieses speziellen Gitters angeht, so ist zu sagen, daß sie nur dann in bejahendem Sinne zu beantworten

ist, wenn die potentielle Energie in der Gleichgewichtslage ein Minimum ist als Funktion willkürlicher translatorischer Verrückungen und Verdrehungen der Partikel aus ihren Gleichgewichtslagen heraus; anschaulicher: wenn bei Störungen des Gleichgewichtes die Partikel um ihre Ruhelage und ihre Momente um ihre Gleichgewichtsrichtungen herum schwingen. Es ist nun von vornherein zu sagen, daß ein elektrostatisches Gittermodell niemals stabil in obigem Sinne sein kann. Die Stabilitätsfrage läßt sich nur beantworten — wir betrachten den Fall eines Gitters mit überwiegend elektrostatischer Bindung —, wenn wir vollkommen über das Gesetz der sich dieser elektrostatischen Bindung des Gleichgewichtes halber notwendig überlagernden Kräfte verfügen. Da diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, bleibt uns hier nur die Feststellung, daß die hohe Symmetrie des speziellen Gitters eine Stabilität gegenüber Verdrehungen der Dipolmomente wahrscheinlich macht. Das gleiche wäre dann zu sagen über das unten zu besprechende reguläre Quadrupolgitter.

In unserem Gitter treten die einzelnen Partikel, was ihre Lage der Basis und dem ganzen Gitter gegenüber angeht, vollkommen gleichberechtigt auf. Wir können uns daher darauf beschränken, die Energie pro Dipol auszuwerten. Diese setzt sich offenbar folgendermaßen zusammen:

$$E = E^{(1)} + 3E^{(2)} + 3E^{(3)} + E^{(4)}. \tag{25}$$

Darin bedeuten:

$E^{(1)} = \frac{1}{2} \times$ Selbstenergie des einfachen Gitters $\mathfrak{r}^j$,

$E^{(2)} = \frac{1}{2} \times$ Energie des Gitters $\mathfrak{r}^j$ auf die Partikel in $\left(\frac{1}{2}\delta,\ 0,\ 0\right)$,

$E^{(3)} = \frac{1}{2} \times$ " " " $\mathfrak{r}^j$ " " " " $\left(\frac{1}{2}\delta,\ \frac{1}{2}\delta,\ 0\right)$,

$E^{(4)} = \frac{1}{2} \times$ " " " $\mathfrak{r}^j$ " " " " $\left(\frac{1}{2}\delta,\ \frac{1}{2}\delta,\ \frac{1}{2}\delta\right)$.

Wir finden für diese Größen aus den Darstellungen (15) und (19), wobei wir die Rechnung der Kontrolle halber für zwei verschiedene Trennungsstellen (Parameterwerte) $\varepsilon = \frac{2\eta}{\delta}$ durchführen, folgende Tabelle 2[1]).

Dabei haben wir den Mittelwert von $E^{(4)}$ gleich dem der Größe $E^{(1)}$ gesetzt, der offenbaren Identität dieser Größen wegen. Diese Identität läßt sich theoretisch, d. h. aus den Rechenformeln, nicht einsehen, doch ist sie bei der hohen Symmetrie des Gitters nicht weiter verwunderlich.

[1]) Belege für die numerischen Rechnungen siehe Dissertation des Verfassers.

Die Rechnungen für zwei Trennungsstellen liefern also Werte, die durchweg auf mehr als ein Promille übereinstimmen.

Tabelle 2.

i	$E^{(0)} \cdot \frac{\Delta}{p^2}$ für		Mittelwert
	$\eta = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$	$\eta = 1$	
1	— 2,0944	— 2,0944	— 2,0944
2	— 9,3295	— 9,3292	— 9,3294
3	+ 3,5875	+ 3,5874	+ 3,5875
4	— 2,0941	— 2,0944	— 2,0944

Mit Rücksicht auf Tabelle 2 berechnet sich die Energie pro Dipol aus (25) zu

$$E = -21{,}414\,\frac{p^2}{\Delta}. \tag{25'}$$

6. Die Energie eines speziellen regulären Quadrupolgitters. Das uns am einfachsten erscheinende kubische Quadrupolgitter läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Die Basis besteht aus drei zonalen Quadrupolen gleichen Momentes. Die Partikel liegen in der Mitte der Quadrate, die die Zelle ($\Delta = \delta^3$) in den durch die drei Translationsvektoren bestimmten Ebenen begrenzen. Die charakteristischen Richtungen der Quadrupole liegen jeweils in der die Partikellage bestimmenden Ebene und fallen mit einer der drei Translationsrichtungen des Gitters zusammen, derart, daß alle drei Translationsrichtungen dabei auftreten. Durch Verschiebung nach diesen Richtungen mit der Periode δ erhält man das Gitter. Anschaulicher: Die Partikel liegen in den Ecken des durch die Mitten der Zellbegrenzungsflächen gebildeten regulären Oktaeders (siehe Fig. 2).

Wir beschreiben die Basis in folgender Tabelle 3, wo wir die Richtungskosinus der den einzelnen Partikeln charakteristischen Richtungen neben die Koordinaten ihrer Lage setzen.

In der Tabelle ist einer von zwei möglichen Fällen angegeben, da ja gemäß obiger Beschreibung der Basis die Willkür besteht, einem der Quadrupole eine von zwei zulässigen Richtungen zu wählen, wodurch dann die Richtungen der anderen Basispartikeln bestimmt sind. Doch unterscheiden sich beide Fälle in ihrem Endeffekt, dem Gitter, durch nichts.

Wie man sich leicht mit Hilfe der Formel (6) für die Energie des Feldes zweier Quadrupole überzeugt, sind die Anziehungs- bzw.

Abstoßungsverhältnisse in dem Grundoktaeder folgende: Je zwei zu benachbarten Ecken des Oktaeders gehörige Partikel ziehen sich an, und je zwei zu gegenüberliegenden Ecken gehörige Partikel stoßen sich ab. Wir dürfen daher von vornherein erwarten — die ausführliche Rechnung wird das bestätigen —, daß das beschriebene Gitter ein Kontraktionsbestreben aufweist.

Tabelle 3.

Basispunkt			Richtungskosinus		
$\frac{1}{2}\delta$,	$\frac{1}{2}\delta$,	0	0,	1,	0
$\frac{1}{2}\delta$,	0,	$\frac{1}{2}\delta$	1,	0,	0
0,	$\frac{1}{2}\delta$,	$\frac{1}{2}\delta$	0.	0,	1

Die einzelnen Partikel sind vollkommen gleichberechtigt. Die Energie pro Quadrupol ist wegen der Symmetrie des Gitters offenbar gegeben durch den Ausdruck

$$\mathsf{E} = \mathsf{E}^{(1)} + 2\,\mathsf{E}^{(2)}, \tag{26}$$

worin bedeuten:

$\mathsf{E}^{(1)} = \frac{1}{2} \times$ Selbstenergie des einfachen Gitters $\mathfrak{r}^l + \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2)$,

$\mathsf{E}^{(2)} = \frac{1}{2} \times$ Energie des Gitters $\mathfrak{r}^l + \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2)$ auf den Quadrupol in $\frac{1}{2}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_3)$.

Aus (22) und (24) finden wir für beide Größen, wenn wir wieder die Rechnung für zwei Trennungsstellen $\varepsilon = \frac{\eta}{\delta}$ durchführen, die Tabelle 4 [1]).

Tabelle 4.

i	$\mathsf{E}^{(0)} \cdot \frac{\delta^5}{\mu^2}$ für		Mittelwert
	$\eta = 2$	$\eta = \pi$ bzw. 3	
1	+ 9,328	+ 9,328	+ 9,328
2	− 12,187	− 12,189	− 12,188

Die erhaltenen Werte stimmen auf mehr als ein Promille überein. Mit Rücksicht auf Tabelle 4 berechnet sich E aus (26) zu

$$\mathsf{E} = -15{,}048 \cdot \frac{\mu^2}{\delta^5}. \tag{26'}$$

[1]) l. c., Anm. 1, S. 40.

Zusammenfassung:

Es werden die allgemeinen Formeln angegeben zur Berechnung der elektrostatischen Potentiale und der Energie beliebiger Dipol- und Quadrupolgitter.

Die Formeln werden angewandt zur Auswertung der Energie zweier spezieller regulärer Gitter.

Herrn Professor Born möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu vorstehenden Überlegungen und gütige Ratschläge herzlich danken.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit „Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten“ [1]).

Von **Richard Gans** in La Plata.

Mit drei Abbildungen. — (Eingegangen am 25. Dezember 1923.)

1. **Die elektrische Doppelbrechung.** In der Ableitung der elektrischen Doppelbrechung (§ 3) ist die Formel (40) zu streichen. In den Formeln (41) ist infolgedessen rechts der Summand $\frac{\Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3}{3}$ hinzuzufügen. Alles übrige, insbesondere der Ausdruck für die Kerrkonstante, bleibt unverändert.

2. **Tyndallphänomen in Lösungen.** Bei den Zahlenwerten (§ 8), die sich auf Lösungen beziehen, treten kleine Änderungen ein. Dieterici [2]) wies nämlich darauf hin, daß die Taitschen Zahlen der Kompressibilität von Zuckerlösungen insofern fehlerhaft in die Tabellen von Landolt und Börnstein übergegangen sind, als Tait unter Prozentzahl die Anzahl Gramm Zucker in 100 g Wasser, und nicht, wie sonst üblich, in 100 g Lösung versteht. Außerdem sind mir inzwischen durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Schönrock die Brechungsexponenten von Zuckerlösungen für die F-Linie ($\lambda = 486\ \mathrm{m}\mu$) zugänglich geworden [3]), so daß ich jetzt anstatt der Tabelle 4 meiner vorigen Arbeit folgende genauere und vollständigere angeben kann.

Rohrzuckerlösungen von 20^0.

c	$\beta \cdot 10^6$ $\frac{1}{\text{Atm.}}$	ν_D^{20}	ν_F^{20}	δ_1^D	δ_2^D
0,00	46,58	1,3330	1,3371	1,072	0,000
0,10	42,06	1,3479	1,3521	1,092	4,571
0,20	38,58	1,3639	1,3683	1,137	8,356
0,25	37,22	1,3723	1,3768	1,169	9,842

c	$\frac{\delta_2^D}{c}$	δ^D	δ_1^F	δ_2^F	$\frac{\delta_2^F}{c}$	δ^F
0,00	48,12	1,072	1,109	0,000	49,77	1,109
0,10	45,71	5,663	1,130	4,725	47,25	5,855
0,20	41,78	9,493	1,175	8,638	43,19	9,813
0,25	39,38	11,01	1,211	10,21	40,81	11,42

[1]) R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 353, 1923.
[2]) C. Dieterici, Ann. Phys. (4) **72**, 241, 1923.
[3]) O. Schönrock, ZS. d. Vereins d. deutsch. Zucker-Industrie **71**, 424, 1921.

Die β-Werte ergeben sich aus der Zusammenstellung Dietericis durch Interpolation; für $c > 0{,}1666$ sind sie extrapoliert.

Während für die D-Linie die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Dichte sich durch die Formel [vgl. Gl. (104)] $\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2} = 0{,}2062\,\varrho$ darstellen ließ, gilt für die F-Linie $\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2} = 0{,}2083\,\varrho$. In beiden Fällen hängt ν also merkwürdigerweise nicht explizite von c ab. Diese Beziehungen sind zur Berechnung der δ benutzt worden. Die für die D-Linie gültige Fig. 1 meiner früheren Arbeit ändert sich nicht merklich.

Weitere Kommentare zur obigen Tabelle sind überflüssig, da alle Bezeichnungen und Erläuterungen von damals gültig bleiben.

Aus der Veröffentlichung Dietericis entnehme ich ferner, daß die Kompressibilitäten von NaCl-Lösungen von Röntgen und Schneider gemessen worden sind, was mir entgangen war. Dadurch bin ich in der Lage, die Tabelle 5 meiner früheren Arbeit auch genauer zu berechnen. Es ergiebt sich

NaCl-Lösungen von 18°.

c	$\beta \cdot 10^6 \frac{1}{\text{Atm.}}$	δ_1^D	$\delta_1^{H\gamma}$	δ^D	$\delta^{H\gamma}$
0,00	49,14	1,127	1,198	1,127	1,198
0,10	40,21	1,058	1,129	1,507	1,620
0,20	32,95	0,97777	1,046	1,541	1,663
0,25	29,94	0,9736	1,044	1,520	1,644

β ist der Zusammenstellung Dietericis durch Interpolation entnommen. Daß β für $c = 0$ (reines Wasser) nicht mit dem Wert der Rohrzuckertabelle übereinstimmt, liegt zum Teil an den verschiedenen Temperaturen, zum Teil aber daran, daß die absoluten Werte der Kompressibilitäten nach den Messungen verschiedener Forscher Differenzen zeigen. Alle übrigen Zahlen meiner früheren Tabelle 5 bleiben dieselben. Anstatt der Fig. 2 meiner Veröffentlichung tritt nun die für die $H\gamma$-Linie gültige Fig. 1 der vorliegenden Publikation.

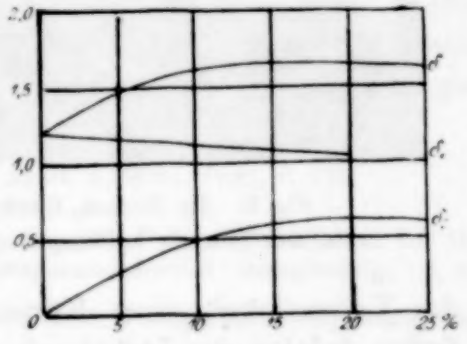


Fig. 1.

Man bemerkt, daß von ungefähr 15 proz. Lösungen ab der Effekt mit wachsender Konzentration abnimmt.

3. Tyndallphänomen in reinen Flüssigkeiten. Die Fig. 2 und 3 sollen zur Demonstration des Effekts in reinen Flüssigkeiten dienen. Diese sind in die Ballons im Vakuum überdestilliert, so wie ich es auf S. 385 meiner früheren Arbeit angegeben habe. In Fig. 2 befindet sich im Ballon reines Wasser, in der Wanne Leitungswasser. Man sieht deutlich den Unterschied, trotzdem die Glassorte des mir zur Verfügung stehenden Ballons leider in Wasser ziemlich löslich war.

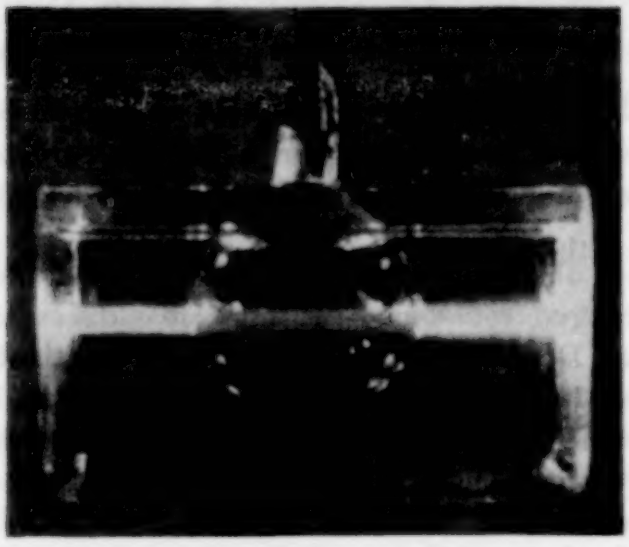


Fig. 2. Im Ballon reines Wasser, in der Wanne Leitungswasser.

In Fig. 3 befindet sich im Ballon Benzol, außen wieder Leitungswasser. Die Expositionsdauer war hier, wie man durch Vergleich der Effekte in der Wanne sieht, wesentlich kürzer als in Fig. 2, so daß um so mehr ersichtlich ist, wie viel stärker das Tyndallphänomen im Benzol als in reinem Wasser auftritt.

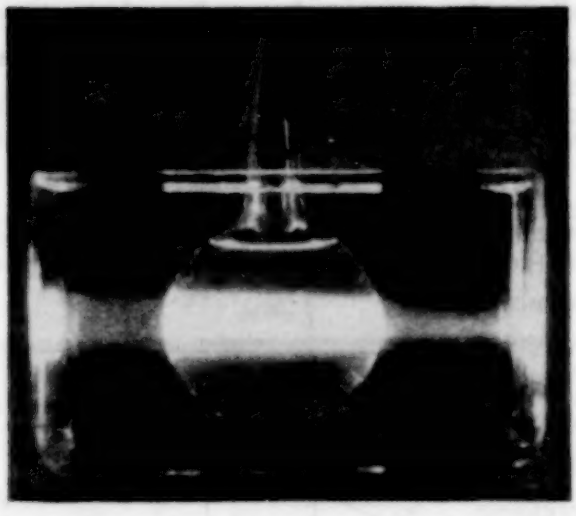


Fig. 3. Im Ballon Benzol, in der Wanne Leitungswasser.

4. Eine Wasserstoffwolke im interplanetaren Raum. Auf S. 357 meiner früheren Abhandlung hatte ich im Anschluß an Debye erwähnt, daß auf jede der N Molekeln, die sich in der Volumeinheit eines Körpers des Absorptionskoeffizienten h befinden, infolge des Lichtdrucks eine Kraft f wirkt, die sich folgendermaßen ausdrückt

$$f = \frac{h}{cN} J, \tag{1}$$

unter J die Intensität der Bestrahlung verstanden.

Nun verhält sich die Dispersion des Wasserstoffs so, als ob das Gas aus Planckschen Resonatoren bestände, worauf Planck[1]) selbst bereits vor längerer Zeit hinwies, und wie sich aus neueren Messungen von Kirn[2]) bis weit ins Ultraviolette hinein ergiebt. Wir stellen die Kirnschen Messungen durch die der Planckschen Theorie entsprechende Formel dar

$$\nu - 1 = \frac{\nu_0 - 1}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} \text{ mit } \nu_0 - 1 = 1{,}359\,63 \cdot 10^{-4};\ \lambda_0 = 884{,}08\ \text{Å.-E.} \quad (2)$$

und erhalten folgende Tabelle, in der die „beobachteten" Werte nach der von Kirn angegebenen empirischen Formel für die entsprechenden Wellenlängen ausgerechnet sind[3]).

λ in Å.-E.	$\frac{\nu - 1}{\nu_0 - 1} \cdot 10^3$		Differenz
	beobachtet	berechnet	
∞	1000,00	1000,00	± 0,00
7304,50	1014,37	1013,82	+ 0,55
5843,57	1022,68	1022,38	+ 0,30
5156,11	1029,37	1029,23	+ 0,14
4382,70	1041,24	1041,37	— 0,13
3652,25	1060,75	1061,18	— 0,43
2739,19	1114,49	1115,14	— 0,65
2191,35	1193,01	1193,18	— 0,17
1826,13	1305,17	1304,81	+ 0,36

Deshalb wenden wir auf H_2 die Plancksche Theorie an und drücken das direkt nicht zugängliche h in (1) durch Größen aus, die sich aus der Dispersionstheorie ergeben.

Ist $E = C \cos 2\pi\nu t$ die elektrische Feldstärke der ebenen Welle am Orte der Molekel, in der das Moment p erregt wird, so stellt $E\dot{p}$ die von dieser Molekel in der Zeiteinheit absorbierte Energie

---

[1]) M. Planck, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1902, S. 170.

[2]) M. Kirn, Ann. Phys. (4) **64**, 566, 1921.

[3]) Wollte man der beobachteten Depolarisation des Tyndallichts im H_2 Rechnung tragen, so müßte man die Dispersionsformel dreigliedrig, d. h. $\nu - 1 = \frac{\nu_1 - 1}{1 - \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}} + \frac{\nu_2 - 1}{1 - \frac{\lambda_2^2}{\lambda^2}} + \frac{\nu_3 - 1}{1 - \frac{\lambda_3^2}{\lambda^2}}$ oder doch wenigstens zweigliedrig ansetzen, wie T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) **101**, 154, 1923, dies getan hat. Dadurch kann man sich den experimentellen Daten des Brechungsexponenten natürlich besser anpassen, aber für unsern Zweck interessieren solche Feinheiten nicht.

dar, die andererseits nach den oben angestellten Überlegungen $\frac{hJ}{N}$ ist. Also haben wir nach (1)

$$f = \frac{hJ}{Nc} = \frac{E\dot{p}}{c}. \tag{3}$$

Nun gilt nach Planck[1]), wenn wir noch berücksichtigen, daß $J = \frac{c}{8\pi} C^2$ ist,

$$f = \frac{3\,c^2 C^2 \sin^2\gamma}{16\,\pi^2 n^3} = \frac{3\,c}{2\,\pi}\,\frac{\sin^2\gamma}{n^2}\,J, \tag{4}$$

wo γ die Phasenverzögerung von p gegenüber E bedeutet.

Haben wir es mit weißem Licht zu tun, dessen Intensität J sich gemäß

$$J = \int_0^\infty R(n)\,dn \tag{5}$$

über das Spektrum verteilt, so wird aus (4)

$$f = \frac{3\,c}{2\,\pi}\,\frac{\int_0^\infty \frac{\sin^2\gamma}{n^3}\,R(n)\,dn}{\int_0^\infty R(n)\,dn}\,J. \tag{6}$$

Nehmen wir nun an, daß die Strahlung die eines schwarzen Körpers ist, so gilt[2])

$$R(n) = \frac{A n^3}{e^{\frac{hn}{kT}} - 1}. \qquad \text{Außerdem ist } \operatorname{ctg}\gamma = \frac{\pi n_0 (n_0^2 - n^2)}{\sigma n^3}, \tag{7}$$

unter n_0 die Eigenschwingungszahl des Resonators, unter σ sein logarithmisches Dekrement verstanden. Dadurch geht (6) in

$$f = \frac{3\,c}{2\,\pi}\,J\,\frac{\int_0^\infty \frac{n\,dn}{\left(e^{\frac{hn}{kT}} - 1\right)\left[1 + \frac{\pi^2 n_0^2 (n_0^2 - n^2)^2}{\sigma^2 n^6}\right]}}{\int_0^\infty \frac{n^3\,dn}{e^{\frac{hn}{kT}} - 1}} \tag{8}$$

---

[1]) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, S. 116. Leipzig 1906.

[2]) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, S. 157, Gl. (232) und S. 114, Gl. (175). Leipzig 1906.

über. Bei der Integration verfahren wir genau wie Planck (l. c. S. 123 und S. 160) und erhalten für den Zähler

$$\frac{\sigma n_0^2}{2} \frac{1}{e^{\frac{h n_0}{k T}} - 1},$$

für den Nenner

$$6 \,.\, 1{,}0823 \left(\frac{kT}{\lambda_0}\right)^4,$$

so daß f den Wert annimmt

$$f = \frac{c}{8\pi\ 1{,}0823} \frac{\sigma J}{n_0^2 \left(e^{\frac{h n_0}{k T}} - 1\right) \left(\frac{kT}{h n_0}\right)^4}. \tag{9}$$

Um σ zu eliminieren, erinnern wir uns, daß das Moment p mit dem Brechungsexponenten ν in der Beziehung steht $(\nu^2 - 1) E = 4\pi N p$, so daß man durch Einsetzen von p in diese Gleichung (Planck, S. 114) erhält

$$\frac{\nu^2 - 1}{N} = \frac{3 c^3}{4 \pi^2 n^3} \sin\gamma \cos\gamma = \frac{3 c^3 \sigma}{4 \pi^3 n_0^3 \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)}, \tag{10}$$

wo $\lambda_0 = \frac{c}{n_0}$ ist. Mit dieser Beziehung erhalten wir aus (9) für die Beschleunigung a einer Molekel der Masse m infolge des Lichtdrucks

$$a = \frac{\pi^2}{6 \,.\, 1{,}0823\, c \,.\, m \,.\, \lambda_0} \frac{1}{\left(e^{\frac{h n_0}{k T}} - 1\right) \left(\frac{kT}{h n_0}\right)^4} \frac{\nu^2 - 1}{N} \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right) J. \tag{11}$$

Für Wasserstoff gilt $m = 3{,}324 \,.\, 10^{-24}$ g; $\lambda_0 = 8{,}841 \,.\, 10^{-6}$ cm (siehe oben); $(\nu^2 - 1)\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right) = \nu_0^2 - 1 = 2(\nu_0 - 1) = 2{,}719 \,.\, 10^{-4}$ (siehe oben). Ferner ist $c = 3 \,.\, 10^{10}$ cm/sec; $\frac{h}{k} = 4{,}774 \,.\, 10^{-11}$; $N = 2{,}707 \,.\, 10^{19}$ cm^{-3}.

Um die Beschleunigung zu finden, die eine H_2-Wolke im interplanetaren Raume durch die Sonnenstrahlung erfährt, müssen wir für T die absolute Temperatur der Sonne, d. h. ungefähr $T = 6400$ setzen und erhalten, da $\frac{h n_0}{k T} = 25{,}31$ wird,

$$a = \frac{12{,}09\ S \frac{r_0^2}{r^2}}{\left(e^{\frac{h n_0}{k T}} - 1\right) \left(\frac{kT}{h n_0}\right)^4} = 5{,}058 \,.\, 10^{-5}\ S \frac{r_0^2}{r^2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}, \tag{12}$$

wenn $S = J \frac{r^2}{r_0^2}$ die Solarkonstante in $\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ min}}$, r den Abstand der Wolke von der Sonne, r_0 den der Erde von der Sonne bedeutet.

Um diese Abstoßung mit der Anziehung infolge der Schwerkraft zu vergleichen, berücksichtigen wir, daß die Beschleunigung, welche die Erde von der Sonne erfährt, $\omega^2 r_0$ ist mit $\omega = \frac{2\pi}{365{,}2 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60}$ und $r_0 = 1{,}49 \cdot 10^{13}$ cm, so daß die Beschleunigung einer Molekel infolge der Schwerkraft der Sonne den Wert hat

$$a' = 0{,}5905 \frac{r_0^2}{r^2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}. \tag{13}$$

Mit dem Zahlenwert $S = 1{,}93$ wird also

$$\frac{a}{a'} = 1{,}653 \cdot 10^{-4}, \tag{14}$$

d. h. die Abstoßung durch den Lichtdruck ist neben der Schwereanziehung zu vernachlässigen. Dies erklärt sich daraus, daß die Absorption des Wasserstoffs sehr weit im Ultravioletten liegt, wo die Sonne kaum noch merklich strahlt, denn Beiträge zur Druckwirkung werden nach (1) nur von den Spektralgebieten geliefert, in denen Absorption stattfindet.

Da wir das optische Verhalten des H_2 in dem Absorptionsbereich aus der Dispersion in einem von der Eigenschwingung immerhin noch ziemlich entfernten Gebiet extrapoliert haben, ist das Resultat natürlich weniger sicher, doch wird es qualitativ richtig sein.

Durch den im Vergleich zur Gravitation geringen Lichtdruck erklärt es sich, daß H_2 sich in der Sonnenatmosphäre halten kann. (Über das Verhalten des bei so hoher Temperatur dissoziierten Wasserstoffs können wir auf Grund obiger Überlegungen nichts aussagen.) Andrerseits kann ein Kometenschweif, der unter dem Einfluß des Lichtdrucks von der Sonne fortgebogen wird, nach unserer Rechnung keine H_2-Molekeln enthalten.

La Plata, Instituto de Física, 25. November 1923.

Über die Art des Elektrizitätsüberganges zwischen Metallen, die sich lose berühren.

Von **Angelika Székely** in Graz.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1923.)

1. **Frühere Beobachtungen.** Zahlreiche Abhandlungen in der Literatur betreffen das im Titel gekennzeichnete Thema dieser Arbeit. Einmal sind alle Beobachtungen über Kohärer in Betracht zu ziehen, da für diese die lose Berührung von zwei oder mehreren Metallstücken ja kennzeichnend ist. Die bis zum Jahre 1901 erschienenen Arbeiten über Kohärer hat Schlabach[1]) zusammengestellt und besprochen. Die seit 1901 veröffentlichten Arbeiten habe ich in dem Literaturverzeichnis am Schluß meiner Arbeit (Teil A) aufgezählt.

Da man ferner berechtigt ist, an einer Stelle loser Berührung einen kleinen Luftzwischenraum oder eine dünne schlecht leitende Schicht anzunehmen, so sind als zum Thema gehörig auch die Abhandlungen über das Einsetzen des elektrischen Stromes über sehr kleine Elektrodendistanzen in Luft oder im Vakuum heranzuziehen. Der Teil B des Literaturverzeichnisses am Schluß meiner Arbeit enthält eine möglichst vollständige Zusammenstellung aller bisher darüber erschienenen Arbeiten.

Von den in den Arbeiten über Kohärer enthaltenen Beobachtungstatsachen scheinen mir die folgenden die wichtigsten zu sein:

Beim Durchschicken von Gleichstrom durch einen Kohärer, der nur eine Stelle loser Berührung enthält, findet Robinson[2]), daß der hohe Ausgangswiderstand des Kohärers nach Überschreiten einer „kritischen Spannung“ plötzlich sinkt und daß die Spannung am Kohärer sodann trotz Steigerung der Stromstärke annähernd konstant gleich der „Gleichgewichtsspannung“ bleibt. Eine Bestätigung dieser Aussage bringt Fisch[3]), der seine Beobachtungen mit Gleichstrom in Charakteristikenform darstellt. Die „Gleichgewichtsspannung“ für Stahl wird von Robinson und Fisch mit rund 0,2 Volt angegeben, die „kritische Spannung“ wechselt nach ihren Angaben von Fall zu Fall; es wurden Werte bis zu 0,5 Volt beobachtet. Shaw[4]) gelang

[1]) Vgl. Literaturverzeichnis A, Nr. 1 am Schlusse der Arbeit.
[2]) Literaturverzeichnis A, Nr. 6.
[3]) Literaturverzeichnis A, Nr. 12.
[4]) Literaturverzeichnis A, Nr. 2.

es ferner, zu zeigen, daß nach Eintritt der Kohärerwirkung (plötzliches Sinken des Widerstandes nach dem Anlegen genügend hoher Spannungen) die Teile des Kohärers wirklich „kohärieren"; er maß die Kraft, mit der die zwei Kupferstäbchen seines Kohärers zusammenhielten. In einer kurzen Mitteilung von Sundorph[1]) wird eine mikroskopisch sichtbare Brückenbildung zwischen den Kohärerelektroden angegeben und auf einen Einfluß der Stromrichtung bei dieser Brückenbildung hingewiesen.

Die Arbeiten über den Stromdurchgang durch kurze Trennungsstrecken in Luft oder im Vakuum enthalten Beobachtungen, die den an Kohärern gemachten an die Seite zu stellen sind. In diesen Arbeiten wurde der Hauptwert darauf gelegt, die Bedingungen des Stromeinsatzes zu finden, d. h. die Potentialdifferenz zu bestimmen, die notwendig ist, um einen Strom durch eine sehr dünne isolierende Schicht durchzuschicken. Earhardt[2]) fand als erster, daß der Strom durch sehr dünne Luftschichten schon unterhalb der Funkenspannung einsetzt. Spätere Beobachter bestätigten dieses Resultat. Offenbar ist die Potentialdifferenz, die den Stromdurchgang durch dünne isolierende Schichten herbeiführt, der „kritischen Spannung" für Kohärer analog. Da die größere Entfernung der Elektroden sich nach Interferenzmethoden genau ermitteln ließ, konnte die durch die kritische Spannung bedingte kritische Feldstärke berechnet werden. Diese zeigte sich stark abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche und vor allem von deren Gasgehalt[3]). Je reiner die Oberfläche, desto höhere Feldstärken sind notwendig, um den Strom einzuleiten oder, wie man sich vorstellt, die Elektronen zum Austritt zu bringen. Es werden Feldstärken von 10^5 bis 10^6 Volt/cm angegeben[4]). Leider wurde, wenn einmal durch Steigerung der Feldstärke der elektrische Strom durch die isolierende Trennungsschicht eingeleitet war, nicht weiter untersucht, ob sich eine Gleichgewichtsspannung einstellt[5]). Man scheute diese Untersuchung wegen der schon durch schwache Ströme bewirkten Korrosion der Metalloberflächen, die nach dem

---

[1]) Literaturverzeichnis A, Nr. 5.

[2]) Literaturverzeichnis B, Nr. 1.

[3]) Literaturverzeichnis B, Nr. 18.

[4]) Vergleicht man damit die höchste kritische Spannung am Kohärer — 0,5 Volt —, so ergibt sich unter der Annahme, daß das plötzliche Einsetzen stärkerer Ströme durch den Kohärer durch Feldstärken gleicher Größenordnung herbeigeführt wird, eine Dicke von 0,05 bis 0,005 μ für die schlecht leitende Schicht zwischen den Kohärerteilen.

[5]) Nur aus den Beobachtungen von Hoffmann (Literaturverzeichnis B, Nr. 20) läßt sich das vielleicht schließen.

Stromdurchgang mit mikroskopisch sichtbarem Metallstaub bedeckt sind, was mit den Beobachtungen Sundorphs über Brückenbildung am Kohärer übereinstimmt.

Danach würde also die so oft geäußerte Vermutung, daß der elektrische Strom beim Durchgang durch eine Stelle losen Kontaktes dort metallische Brücken bildet, zu Recht bestehen. Inwieweit meine eigenen Beobachtungen diese Brückenbildung noch besser erweisen, als das die bisher veröffentlichten Arbeiten tun, und wie ferner die Beobachtungen über kritische Spannung und Gleichgewichtsspannung mit der Tatsache der Brückenbildung zusammenhängen, wird aus folgendem hervorgehen.

2. Elektrizitätsdurchgang durch Eisenkugeln, die sich lose berühren. Ich suchte zunächst Charakteristiken von zwei Stahlkugeln in loser Berührung zu erhalten, um die Beobachtungen Robinsons und Fischs zu überprüfen. Die von mir benützte Form des Kohärers war die folgende: An dem einen Arm eines zweiseitigen Hebels war die eine Kohärerkugel aufgeschraubt; diese ruhte auf einer zweiten festen Kugel und konnte mit verschiedenem meßbaren Druck — es waren Gewichte auf den Hebelarmen verschiebbar angebracht — an sie angepreßt werden. In dieser Vorrichtung konnten Kugeln verschiedener Größe verwendet werden. Die für die Charakteristikenaufnahme benützte Schaltung bestand in einer Potentiometeranordnung: von einem stromdurchflossenen Draht wurde über einen Widerstand von etwa 100 Ohm zu Kohärer und Galvanometer abgezweigt; das Vorschalten des Widerstandes erwies sich als zweckmäßig, um allzu starke Stromschwankungen, wie sie auftreten würden, wenn der veränderliche Kohärerwiderstand der einzige in der Abzweigung wäre, zu vermeiden. Das plötzliche Sinken des Kohärerwiderstandes bewirkte dann, ohne daß die Stromstärke stark anstieg, nur einen Abfall der Spannung am Kohärer, die mit einem Quadrantenelektrometer gemessen wurde. — Von den direkten Ablesungen mußte der kleine Spannungsabfall in den Zuleitungsdrähten

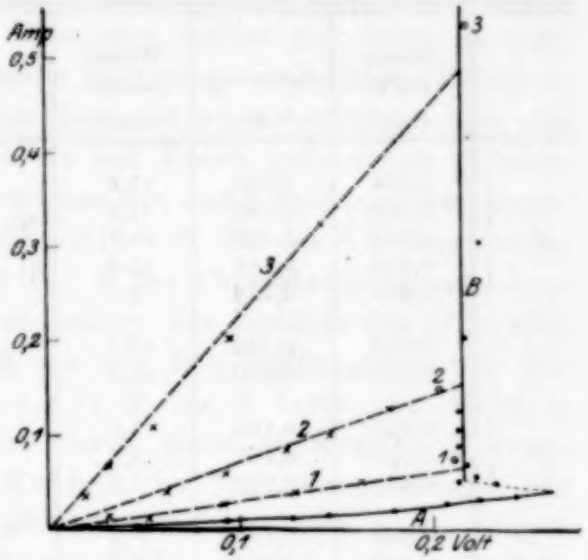


Fig. 1.

zum Kohärer, von denen zum Elektrometer abgezweigt wurde, abgezogen werden. — Der Kohärer stand auf einer festen Wandkonsole, um vor unbeabsichtigten Erschütterungen geschützt zu sein. Durch das Niederfallenlassen eines kleinen Gewichtes auf die Konsole konnte die leichte Erschütterung veranlaßt werden, die notwendig ist, um den Kohärer nach Stromdurchgang wieder in den Anfangszustand zu versetzen.

Die meisten Beobachtungen machte ich an Stahlkugeln von 1,5 cm Durchmesser. Eine an solchen Kugeln aufgenommene Gleichstromcharakteristik ist in Fig. 1 dargestellt. Die Abszissen bedeuten die Spannungen am Kohärer, die Ordinaten die Stromstärken. Das Zahlenmaterial zur Figur enthält die Tabelle 1. In dieser sind die

Tabelle 1.

	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Widerstand Ohm		Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Widerstand Ohm
	0,004	0,047	11,8		*0,053*	*0,162*	*3,1*
	0,008	0,094	11,8	Nr. 1	*0,041*	*0,129*	*3,2*
A	0,012	0,128	10,7		*0,028*	*0,092*	*3,3*
	0,014	0,146	10,4		*0,017*	*0,054*	*3,2*
	0,020	0,180	9,0				
					0,078	0,209	2,67
	0,014	*0,142*	*10,1*		0,086	0,213	2,47
	0,008	*0,090*	*11,2*	*B*	0,102	0,213	2,09
					0,125	0,215	1,72
					0,148	0,204	1,38
	0,021	0,183	8,7				
A	0,025	0,207	8,3		*0,124*	*0,175*	*1,41*
	0,030	0,223	7,8		*0,101*	*0,144*	*1,42*
					0,082	*0,119*	*1,45*
	0,025	*0,197*	*7,9*	Nr. 2	*0,061*	*0,090*	*1,48*
	0,018	*0,154*	*8,6*		*0,041*	*0,060*	*1,46*
	0,009	*0,086*	*9,5*		*0,142*	*0,210*	*1,48*
					0,200	0,218	1,09
	0,031	0,226	7,3	*B*	0,302	0,226	0,75
A	0,036	0,243	6,8		0,513	0,219	0,43
	0,041	0,263	6,4				
	0,048	0,232	4,8		*0,324*	*0,143*	*0,44*
					0,199	*0,089*	*0,45*
	0,050	0,214	4,3	Nr. 3	*0,110*	*0,053*	*0,48*
B	0,059	0,222	3,8		*0,106*	*0,047*	*0,44*
	0,068	0,218	3,4		*0,067*	*0,030*	*0,45*
	0,073	0,211	2,9		*0,038*	*0,019*	*0,50*

beobachteten Stromstärken und Spannungen und der daraus errechnete Kohärerwiderstand verzeichnet. Die am Rand mit *A* und *B* bezeichneten Zahlen der Tabelle wurden bei Steigerung der Stromstärke erhalten; ihnen entsprechen die Kurventeile *A* bzw. *B*. Die Werte, die sich beim Zurückgehen mit der Stromstärke ergaben, sind in der

Tabelle in Kursivdruck angegeben; den am Rande mit Nr. 1, Nr. 2, Nr. 3 bezeichneten Werten entsprechen die strichlierten Geraden 1, 2, 3 der Figur. Man erkennt aus Figur und Tabelle folgendes: Läßt man die Stromstärke, von kleinen Werten anfangend, allmählich zunehmen, so sinkt der Kohärerwiderstand langsam und ziemlich gleichmäßig von 11,8 auf 6,4 Ohm (Tabellenwerte und Kurventeil *A*). Geht man in diesem Gebiet mit der Stromstärke herunter (siehe die Tabelle), so findet man wieder einen höheren Kohärerwiderstand, der nur etwas kleiner ist als der bei der ersten Steigerung der Stromstärke erhaltene. Als „kritische Spannung" ist der Wert 0,263 zu bezeichnen, bei dem noch ein Widerstand von 6,4 Ohm zu beobachten ist. Wird aber nach dem Auftreten dieser Spannung am Kohärer die Stromstärke in ihm weiter gesteigert, so sinkt der Widerstand plötzlich so stark auf 4,8 Ohm, daß die Spannung am Kohärer kleiner ist als bei der niedrigeren Stromstärke. Wird diese noch weiter gesteigert, so wird am Kohärer immer nahezu dieselbe Spannung beobachtet (Tabellenwerte und Kurventeil *B*). Meine Beobachtungen bestätigen also das Auftreten der schon von Robinson und Fisch gefundenen „Gleichgewichtsspannung". Als Mittelwert aus den zwölf verschiedenen Beobachtungen rechnet man den Wert 0,214 Volt für die Gleichgewichtsspannung. Geht man in diesem Teil *B* der Charakteristikenaufnahme mit der Stromstärke herunter, so befolgt der Kohärer das Ohmsche Gesetz. Die höchste Belastung, die vor dem Zurückgehen mit der Stromstärke in den Fällen Nr. 1, Nr. 2, Nr. 3 durch den Kohärer gegangen war, ist in der Figur durch einen umrandeten Kurvenpunkt gekennzeichnet. Der Kohärer ist für Stromstärken, die niedriger sind als die höchste, die durch ihn geschickt wurde, durch nichts von einem guten metallischen Leiter zu unterscheiden. Sein Ohmscher Widerstand ist umso kleiner, je höher die vorangegangene Belastung war, und zwar ergab sich in dem oben dargestellten Fall der Widerstand nach der Belastung mit 0,073 Amp. (Gerade Nr. 1) zu 3,2 Ohm; nach der Belastung mit 0,148 Amp. (Gerade Nr. 2) zu 1,44 Ohm; nach 0,513 Amp. (Gerade Nr. 3) zu 0,46 Ohm. Aber die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes beim Zurückgehen mit der Stromstärke ist nur zu beobachten, wenn für völlige Erschütterungsfreiheit des Kohärers gesorgt ist. Das mag der Grund sein, warum diese Erscheinung in der Literatur nicht erwähnt ist; sie ist aber ebenso wie das Auftreten der Gleichgewichtsspannung für den Kohärer charakteristisch.

Die oben durch Fig. 1 dargestellte Beobachtung ist nicht etwa als Einzelfall zu beurteilen; jedesmal, nachdem durch eine leichte

Erschütterung die Veränderung, die der Kohärer durch starke Ströme erfahren hatte, wieder rückgängig gemacht war, konnte dieselbe Beobachtung wieder angestellt werden; ich habe etwa 15 Charakteristiken mit den gleichen Stahlkugeln und bei gleichem Druck an der Kontaktstelle aufgenommen. Bei verschiedenen Anfangszuständen des Kohärers ergeben sich zwar andere Anfangswiderstände: der erste Teil *A* der Charakteristik (vor Eintritt der Gleichgewichtsspannung) verläuft unter verschiedener Neigung gegen die Abszissenachse; ferner kann es vorkommen, daß die Gleichgewichtsspannung ziemlich weit überschritten werden muß, ehe ein plötzliches Sinken des Widerstandes und damit der Spannung eintritt; ich habe kritische Spannungen bis zu 0,5 Volt beobachtet, genau so wie Robinson und Fisch. Der Wert der Gleichgewichtsspannung bei allen Beobachtungen war $0{,}22 \pm 0{,}01$ Volt. Die Schwankungen von $\pm$ 0,01 Volt waren aber nicht größer als der Beobachtungsgenauigkeit entsprach; diese war wegen der veränderlichen Elektrometerempfindlichkeit kleiner als der Fehler des Mittels bei einer Beobachtungsreihe ($\pm$ 0,002 Volt im Falle der Fig. 1, Tabelle 1).

Ich stellte ferner Beobachtungen darüber an, wie der Wert der Gleichgewichtsspannung durch die Kugelgröße und den Druck, mit dem die Kugeln aufeinander gepreßt sind, beeinflußt wird. An Kugeln von 1 cm und $^1/_2$ cm Durchmesser tritt, soweit die Beobachtungsgenauigkeit reicht, derselbe Wert der Gleichgewichtsspannung auf wie an Kugeln von 1,5 cm Durchmesser. Auch wenn statt einer dieser Kugeln eine Platte verwendet wurde, zeigte sich kein Unterschied. Beobachtungen mit einer scharfen Spitze auf einer Platte führten zu keinem Ergebnis, da sich in diesem Fall überhaupt kein hoher Anfangswiderstand auch nicht bei ganz loser Berührung erzielen ließ. Die Untersuchung mit Drucken zwischen 1 g und 20 g ergab ebenfalls keine beobachtbare Änderung der Gleichgewichtsspannung. Tabelle 2 enthält das Beobachtungsmaterial für einen Druck von

Tabelle 2.

Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Stromstärke Amp.	Spannung Volt
0,011	0,207	0,202	0,211
0,020	0,211	0,300	0,220
0,030	0,204	0,401	0,228
0,044	0,212	0,586	0,215
0,056	0,206	0,768	0,210
0,070	0,209	0,937	0,220
0,093	0,216	1,077	0,220
0,110	0,219	1,348	0,200
0,137	0,220		0,213 $\pm$ 0,001

etwa 1 g, Tabelle 3 für einen Druck von etwa 17 g. Die schon früher wiedergegebene Tabelle 1 wurde bei einem Druck von 4 g aufgenommen. Nur der untere Teil *A* der Kohärercharakteristik verläuft je nach dem Druck verschieden, umso steiler, je höher der Druck ist, d. h. bei desto höherer kritischer Stromstärke bildet sich die Gleichgewichtsspannung aus, wie aus den Tabellen zu ersehen ist: Die Einstellung der Gleichgewichtsspannung für einen Druck von 1 g findet bei 0,011 Amp. statt (Tabelle 2), für einen Druck von 4 g bei 0,050 Amp. (Tabelle 1) und für einen Druck von 17 g bei 0,101 Amp. (Tabelle 3). Bei noch höheren Drucken konnte das Auftreten einer

Tabelle 3.

Stromstärke Amp.	Spannung Volt
0,101	0,214
0,139	0,209
0,146	0 207
0,210	0,218
0,290	0,220
0,669	0,200
	0,211 ± 0,003

Tabelle 4.

Effektive Stromstärke Amp.	Effektive Spannung Volt
0,086	0,158
0,112	0,157
0,167	0,146
0,224	0,157
0,252	0,156
0,290	0,151
0,338	0,148
	0,153 ± 0,002

Gleichgewichtsspannung bei den zur Beobachtung brauchbaren Stromstärken (bei 1,5 Amp.) nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden. Doch zeigte sich noch bei einem Druck von 500 g nach einer Belastung mit 1 Amp. eine deutliche Widerstandsabnahme.

Die Politur der Kohärerkugeln scheint nach meinen Beobachtungen gleichfalls ohne Belang für den Wert der Gleichgewichtsspannung zu sein[1]). Die oben besprochenen Versuche wurden bei ziemlich verschiedenem Oberflächenzustand der Kugeln ausgeführt; eine besonders sorgfältige Politur wurde nie angewandt, bisweilen waren Schrammen noch mit freiem Auge sichtbar, bisweilen erst bei Vergrößerung.

Auch die für die Kohärerkugeln verwendete Eisensorte ist für den Wert der Gleichgewichtsspannung offenbar belanglos, wie ich aus Versuchen mit Kugeln aus Weicheisen (verschiedene Sorten) zu schließen glaube, bei denen sich dieselbe Gleichgewichtsspannung beobachten ließ wie bei den Kugeln aus Gußstahl.

Schließlich möchte ich meine Beobachtungen am Eisenkohärer mit 50periodischem Wechselstrom anführen. Es ist nach den Beob-

[1]) Als ich einmal mit einer dünnen Gelatineschicht zwischen den Kohärerkugeln beobachtete, konnte ich allerdings höhere Gleichgewichtsspannungen: 0,25 und 0,37 Volt, beobachten.

achtungen bei Gleichstrom zu vermuten, daß Wechselströme den Kohärerwiderstand ebenso beeinflussen wie Gleichströme von der Größe der Wechselstromamplitude, was durch das Experiment tatsächlich bestätigt wird. In Tabelle 4 sind die effektiven Spannungen am Kohärer bei verschiedenen effektiven Stromstärken angegeben; die Spannungen wurden berechnet, indem die effektiven Stromstärken in einem dicken Drahtstück, von dem zum Kohärer und zu einem Thermoelement bekannten Widerstandes abgezweigt, mit einem ordinären Hitzdraht-Amperemeter abgelesen wurden. Man erkennt, daß die effektive Spannung ziemlich gleichmäßig um den Wert 0,153 Volt schwankt, was einer Amplitude von rund 0,22 Volt entspricht. Eine zweite Beobachtung ergab die Amplitude 0,24 Volt für die Gleichgewichtsspannung. Ich führe diese Beobachtungen hauptsächlich deshalb an, weil in der Literatur keine einzige Messung mit bekannten Wechselstromstärken zu finden ist; es wurde immer nur die Wirkung irgendwelcher Funken auf den Kohärer untersucht. Meine Beobachtungen genügen wohl, um das Verhalten des Kohärers beim Durchgang von Wechselströmen als analog dem bei Gleichströmen zu erkennen.

Ich fasse die Beobachtungen an Eisenkohärern wie folgt zusammen:

1. Der hohe Ausgangswiderstand, der sich bei lockerer Berührung der Kohärerkontakte meist einstellt, sinkt bei Belastung mit Gleichstrom, bei schwachen Strömen zunächst langsam und gleichmäßig, um dann bei einer bestimmten kritischen Stromstärke — wenn eine gewisse Spannung, in der Literatur kritische Spannung genannt, am Kohärer herrscht — plötzlich auf einen erheblich kleineren Wert zu sinken.

2. Es stellt sich dann die Gleichgewichtsspannung am Kohärer ein, die auch bei Steigerung der Stromstärke bestehen bleibt.

3. Der Wert der Gleichgewichtsspannung für Eisenkugeln (Kugelradien von $^1/_2$ cm aufwärts) bei geringen Drucken (1 bis 20 g) beträgt $0{,}22 \pm 0{,}01$ Volt. Bei Wechselspannungen bedeutet dieser Wert die Amplitude der Gleichgewichtsspannung.

4. Für schwächere Ströme als der höchste, der nach Einstellung der Gleichgewichtsspannung durch den Kohärer durchgegangen ist, verhält sich dieser wie ein normaler konstanter Ohmscher Widerstand, der um so kleiner ist, je höher die vorangegangene Belastung war.

5. Eine Erschütterung stellt wieder einen hohen Ausgangswiderstand her.

Namentlich der Punkt 4 obiger Zusammenstellung stützt die alte Hypothese ganz besonders, daß an einer Stelle schlechten Kontaktes durch den Strom eine metallisch leitende Brücke gebildet wird; man hat wohl anzunehmen, daß die Brückenbildung nach Überschreiten der kritischen Stromstärke stattfindet. Die konstante Gleichgewichtsspannung (Punkt 2) läßt sich dann nur erklären, wenn man annimmt, daß der Querschnitt dieser Brücke der Stromstärke proportional wächst, so daß das Produkt Stromstärke × Widerstand konstant bleibt. Das würde auch verständlich machen, wieso der konstante Kohärerwiderstand nach einer Strombelastung umso kleiner ist, je höher die Belastung war: die dickeren Brücken haben offenbar den kleineren Widerstand. Punkt 5 ist durch die Zerstörung der Brücke bei Erschütterungen zu verstehen.

Daß die eigentliche Kohärerwirkung, also nach meiner Meinung die Brückenbildung, meist erst nach Überschreiten einer kritischen Stromstärke einsetzt (Punkt 1), ferner die Unabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung von Kugelgröße, Oberflächenbeschaffenheit und Druck (Punkt 3), läßt sich nicht mit der bloßen Annahme der Brückenbildung und der Dickenzunahme derselben mit der Stromstärke erklären. Dazu müssen neue Annahmen über die Ursache der Brückenbildung gemacht werden.

3. **Die Bildung sichtbarer Brücken zwischen Eisenkugeln durch den elektrischen Strom.** Die im voranstehenden Teil meiner Arbeit neuerdings vertretene Hypothese der Bildung von Brücken zwischen den Kohärerteilen beim Durchgang von Strom wird durch Beobachtungen gestützt, die ich an mikroskopisch sichtbaren, mittels elektrischer Ströme hergestellten Brücken zwischen Eisenkugeln anstellte. Ich will zunächst beschreiben, wie ich einmal zufällig das Auftreten solcher Brücken beobachtete. In der Absicht, den Elektrizitätsdurchgang durch eine mikroskopisch gerade sichtbare Luftschicht zwischen Metallkugeln zu untersuchen, um dadurch den Anschluß an die Kohärererscheinungen zu gewinnen, betrachtete ich die Kontaktstelle zweier Stahlkugeln, die an den Schenkeln eines hufeisenförmig gebogenen Eisenstückes isoliert befestigt waren und durch Auseinanderspreitzen der Schenkel mittels einer Mikrometerschraube voneinander entfernt werden konnten, im Mikroskop. Während ich nun einmal die Kugeln auseinanderschraubte, ohne vorher den Strom auszuschalten, um eine meßbare Entfernung zwischen ihnen herzustellen, bemerkte ich, daß der Zwischenraum zwischen den Kugeln durch einen Faden überbrückt war. Als ich die Stromstärke steigerte, begann sich der Faden zu verdicken, wobei eine Glüh-

erscheinung in ihm auftrat. Ich sah dieses Phänomen als vergrößertes Abbild der Erscheinungen am Kohärer an und begann die Untersuchung, ob der Elektrizitätsdurchgang durch solche Brücken dieselbe Gesetzmäßigkeit zeigt, wie durch die vermuteten Kohärerbrücken.

Ich verwendete dazu eine mit dem Mikroskop fest verbundene Vorrichtung, mittels der zwei kleine Kugeln von $^1/_2$ cm Durchmesser ohne Erschütterung ganz langsam während des Stromdurchgangs voneinander entfernt werden konnten. Die eine Kugel war an einem verstellbaren Arm festgehalten, die zweite an dem kurzen Arm eines Hebels befestigt, dessen längerer Arm durch eine feine Mikrometerschraube bewegt werden konnte. Die mögliche Mikroskop-Vergrößerung gestattete es, Brücken von 5 bis 10 μ Länge festzustellen.

Will man durch Auseinanderschrauben der Kugeln, von der Berührung anfangend, gerade sichtbare Brücken herstellen, so bedarf man einer Stromstärke von mindestens 0,06 Amp. Bei dieser Stromstärke können die Brücken nicht über die eben sichtbare Länge (einige μ) verlängert werden. Hingegen lassen sich schon Brücken von 30μ Länge mit 0,1 Amp. bilden. Die kurzen, durch Gleichstrom gebildeten Brücken sind zylindrisch, die langen, welche bei gleicher Stromstärke dicker sind als die kurzen, nehmen die Gestalt eines Kegelstumpfes an, dessen breite Basis auf der positiven Elektrode aufsitzt; bei Wechselstrom bilden sich auch die langen Brücken in zylindrischer Gestalt. Die Bildung längerer Brücken und zumeist auch der Stromdurchgang durch sie ist von einer Glüherscheinung in ihnen begleitet: eine dunkel- bis hellrote Glut wogt in den Brücken hin und her. Die Wärmeentwicklung in der Brücke nimmt mit ihrer Länge zu und verhindert, daß die Brücken über ein bestimmtes Maß verlängerbar sind; das Brückenmaterial schmilzt, wenn eine bestimmte Länge erreicht ist, plötzlich zu einem „Tropfen“ zusammen, der sich von der negativen Elektrode weghebt und auf der positiven ausbreitet, wodurch der Strom unterbrochen wird. Mit starken Strömen lassen sich sehr lange, entsprechend dickere Brücken bilden. Mittels 2 Amp. konnte ich, von der Berührung der Kugeln ausgehend, kegelstumpfförmige Brücken von 300μ Länge und 360μ mittlerem Durchmesser zwischen den Kugeln herstellen. Doch wird bei dieser Stromstärke schon eine solche Hitze entwickelt (namentlich in der +-Elektrode), daß die Beobachtung, um die Hartgummiteile des Apparates nicht zu zerstören, nicht bis zum Zusammenschmelzen der Brücke fortgesetzt wurde. Bei schwachen Strömen wurden öfters mehrere feine Brücken zwischen den Elektroden beobachtet; bei Verlängerung oder Stromsteigerung rissen aber bis auf eine alle ab.

Bevor ich zur Wiedergabe von Zahlenmaterial übergehe, möchte ich durch einige beigefügte Photographien ein Bild geben von dem Aussehen der Brücken, die mit Gleichstrom durch Auseinanderziehen der Kugeln von der Berührung an gebildet wurden. Die Photographien Figg. 2 bis 6 stellen Eisenbrücken dar. Die Okular-Mikrometerskala ist bei allen Aufnahmen mitphotographiert, ein Teilstrich derselben bedeutet ungefähr 10 μ. Fig. 2 gibt eine bei 0,06 Amp. gebildete Brücke (eben sichtbarer Dimension) zylindrischer Gestalt wieder. Fig. 3 gibt eine Anschauung von der Brückenform bei 0,2 Amp., Fig. 4 bei 0,6 Amp. Bei der Deutung dieser Figur ist folgendes zu beachten: Die zwischen den Kugeln liegende Brücke scheint aus drei Kegeln zu bestehen. Der mittlere von diesen ist die eigentliche Brücke, die daran angrenzenden Kegel sind die Spiegelbilder der eigentlichen Brücke in den glänzenden Kugeloberflächen, deren Begrenzungslinien in der Reproduktion nicht zu erkennen sind. Die Figur zeigt, daß die kegelstumpfförmige Brücke durch die Verlängerung und Stromsteigerung (gegenüber dem durch Fig. 2 dargestellten Fall) größer geworden ist und nun spitzere Gestalt hat. In allen Reproduktionen ist die untere Kugel die positive, auf ihr sitzt die Brücke mit dem breiten Teil auf. Figg. 5 und 6 sollen zur Anschauung bringen, was beim Auseinanderziehen der Kugeln nach dem Ausschalten des Stromes geschieht. Im allgemeinen (Fig. 5) bleibt die Brücke, nachdem sie sich von der negativen Kugel losgelöst hat, auf der positiven liegen; mitunter aber — dieser Fall ist durch Fig. 6 dargestellt — haftet sie fest an der negativen, die Brücke ist mit einem halbkugeligen Fortsatz aus einem Loch in der positiven Kugel herausgehoben. Das Loch ist in der Figur nicht sichtbar — der dunkle Fleck auf der positiven Kugel ist nur das Spiegelbild der Brücke — kann aber durch mikroskopische Betrachtung der Kugeloberfläche, bei großen Brücken sogar mit freiem Auge gesehen werden. Diese Erscheinung zwingt zu dem Schluß, daß das Brückenmaterial aus der positiven Elektrode stammt, also wahrscheinlich durch den Strom aus ihr herausgerissen wird. Daß beim Durchgang von Wechselströmen die Brücken immer Zylindergestalt haben, ist danach ebenfalls erklärt.

Es ist wohl verständlich, daß man auf Schwierigkeiten stößt, wenn man brauchbares Zahlenmaterial über den Elektrizitätsdurchgang durch die Brücken erhalten will. Eine kleine Unregelmäßigkeit beim Auseinanderziehen der Kugeln, wobei leicht Erschütterungen entstehen, lockert das Brückengefüge; ferner wird durch die Ausdehnung der Kugeln infolge der Erwärmung bei Stromdurchgang die

Fig. 2.

Fig. 3.

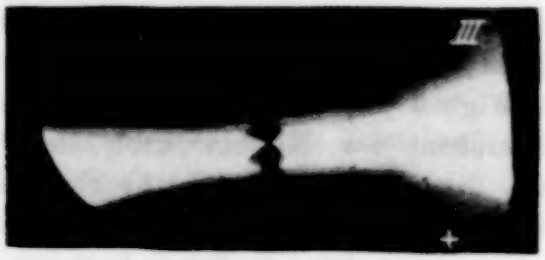


Fig. 4.

Fig. 5.

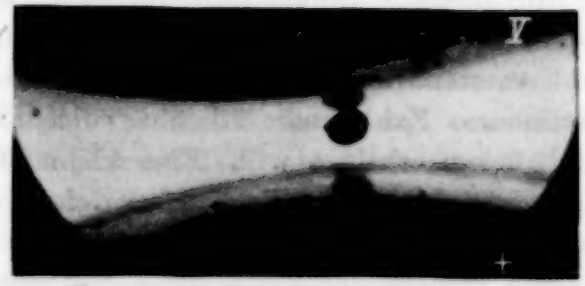


Fig. 6.

Brücke zusammengepreßt. Trotzdem gelang es mir, folgende Tatsache festzustellen, die wegen ihrer vollkommenen Analogie zu dem Auftreten der Gleichgewichtsspannung am Kohärer bedeutsam ist: Bei Steigerung der Stromstärke bleibt die Spannung an einer fertigen Brücke annähernd konstant; es finden nur, wahrscheinlich durch Lockerung oder Pressung verursacht, unregelmäßige Schwankungen von ungefähr 0,2 bis 0,4 Volt statt. Die Ursache dieser Spannungskonstanz läßt sich bei einer sichtbaren Brücke genau feststellen: es wächst nämlich die Dicke der Brücke mit wachsender Stromstärke[1]), und zwar findet das Dickenwachstum so statt, daß der Querschnitt genau proportional der Stromstärke vergrößert wird. Folgende Tabelle 5 erbringt den Beweis dieser Behauptung für eine ungefähr 30μ lange

Tabelle 5.

Stromstärke (Amp.)	Durchmesser (Skalent.)	Durchmesser (μ)	Querschnitt (μ^2)	Stromdichte (Amp./mm^2)	Spannung (Volt)
0,084	2,1	19,0	284	225	3,8
0,120	2,5	22,6	401	240	3,6
0,224	3,8	34,4	930	241	3,6
0,312	4,8	48,5	1485	210	3,3
0,420	5,4	48,9	1880	223	3,5
0,540	6,2	56,1	2460	220	3,4
0,740	7,3	66,1	3430	216	3,3
0,852	7,6	68,9	3730	228	3,2
1,084	8,5	77,0	4650	233	3,0
				220 ± 4	3,3 ± 0,1

Brücke. Die erste Spalte enthält die Stromstärke in der Brücke, die zweite und dritte den Durchmesser in Skalenteilen und in μ umgerechnet — bei den kegelstumpfförmigen Brücken ist der Durchmesser der schmalsten Stelle eingesetzt —, die dritte den aus dem beobachteten Durchmesser errechneten Querschnitt in μ^2, die vierte den Quotienten $\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Querschnitt}}$, der, wie die Tabelle zeigt, im Mittel 220 Amp./mm^2 beträgt. Die fünfte Spalte zeigt, innerhalb welcher Grenzen die Spannung um den Mittelwert 3,3 Volt schwankte. Das mittlere Spannungsgefälle in der Brücke betrug also $\frac{3{,}3}{0{,}003} = 1100$ Volt/cm;

[1]) Es kommt bisweilen vor, daß trotz Steigerung der Stromstärke der Durchmesser der Brücke unverändert bleibt, um dann aber plötzlich auf den der betreffenden Stromstärke entsprechenden Wert zu wachsen, so daß man in diesen Fällen den Eindruck einer abnormalen Verzögerung des Brückenwachstums erhält.

der spezifische Widerstand der Brücke ergibt sich, wenn man sie als Zylinder mit dem Querschnitt der dünnsten Stelle berechnet — eine genauere Ermittlung ist wegen des halbkugeligen Fortsatzes von der Brücke in die positive Elektrode hinein nicht möglich — zu $\frac{1100 \text{ Volt/cm}}{22000 \text{ Amp./cm}^2} = 0{,}050$ Ohm cm, das ist ungefähr 6000 mal so groß als der spezifische Widerstand des kompakten Eisens. Die Brücken bestehen also jedenfalls, was auch die mikroskopische Beobachtung zerfallener Brücken zeigt, aus sehr lockerem pulverförmigen Material.

Die Feststellung, daß auch an sichtbaren Brücken eine Gleichgewichtsspannung besteht, die durch das Anwachsen des Brückenquerschnitts zu erklären ist, macht es nahezu gewiß, daß auch die Ausbildung einer Gleichgewichtsspannung beim Kohärer durch die Entstehung und das Dickenwachstum von Brücken an der Berührungsstelle zu deuten ist.

In der Hoffnung, darüber Klarheit zu erhalten, warum bei allen Kohärereinstellungen dieselbe Gleichgewichtsspannung gefunden wird, stellte ich Beobachtungen über die Abhängigkeit der Spannung von der Länge der sichtbaren Brücke an. In Fig. 7 sind als Abszissen die Brückenlängen, als Ordinaten die Spannungen an der Brücke gewählt. Die Mittel aus mehreren Beobachtungsreihen[1]) bei 0,1 Amp. sind als Ringe, bei 0,2 Amp. als Kreuze eingetragen. Man kann versuchen, durch diese Beobachtungswerte eine Kurve zu legen, die in der Figur strichliert ist. Nach dieser Kurve würde die Spannung bei kleinen Brückenlängen annähernd proportional der Länge wachsen, bei größeren Längen aber viel langsamer. Man kann also mit einiger Vorsicht schließen, daß eine Spannung von 0,2 Volt — das ist die Gleichgewichtsspannung am Kohärer — an einer Brücke von 1 μ Länge beobachtet werden müßte. Die Unveränderlichkeit der Gleichgewichtsspannung am Kohärer müßte dann so erklärt werden, daß eine Gas- oder Oxydhaut immer gleicher Dicke zu überbrücken ist.

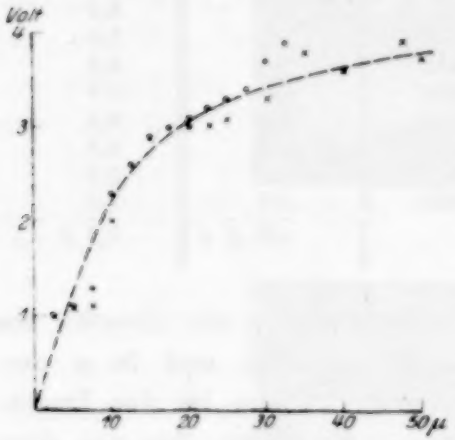


Fig. 7.

[1]) Mit Gleich- und Wechselstrom; es zeigen sich an den zylindrischen mit Wechselstrom gebildeten Brücken keine anderen Resultate als an den kegelstumpfförmigen, die bei Gleichstrom entstehen.

Gegen diese Erklärung spricht jedoch einmal der Umstand, daß die Oberflächenhäute auf polierten Kugeln wohl geringere Dicke als $1\,\mu$ haben und dann die Beobachtung, daß an Kohärern, deren eine Kugel aus Eisen, die andere aus irgend einem anderen Metall ist, dieselbe Gleichgewichtsspannung auftritt, wenn das Eisen positive Elektrode ist[1]). Ich möchte vielmehr vermuten, daß die Brückenlänge von $1\,\mu$ am Kohärer durch die Länge der vom Strom aus der positiven Elektrode losgerissenen Kristallite bestimmt wird. Doch bleibt das eine sehr vage Vermutung, so lange man über den ganzen Mechanismus des Losreißens von Materialteilchen nichts weiß[2]).

Sehr merkwürdig, wenn auch ohne Interesse für die Kohärerbeobachtungen, ist die Zunahme der Brückendicke bei gleichbleibender Stromstärke mit der Länge, die sich, wie ich aus einer größeren Zahl von Beobachtungen errechnete, durch die Formel $q = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot l\,\mathrm{cm}^2$ darstellen läßt, wenn q den Querschnitt, l die Länge bedeutet. Wegen dieser Dickenzunahme mit der Länge hängt die maximale Stromdichte in der Brücke von der Länge ab, und zwar nach der Formel $j = \frac{66{,}8}{l}$ Amp./cm². Daher ist der spezifische Widerstand der Spannung proportional, er steigt also (siehe Fig. 2) zuerst ziemlich stark mit der Länge, dann aber von etwa 15μ angefangen nur mehr langsam. Er erreicht bald einen Wert von 0,055 Ohm cm, der auch bei sehr großen Längen nicht viel überschritten wird. Wahrscheinlich wird durch die in langen Brücken auftretende starke Wärmeentwicklung ein Zusammenschweißen der einzelnen Teilchen, die die Brücke bilden, bewerkstelligt. Andererseits ist das anfänglich starke Ansteigen des spezifischen Widerstandes mit der Länge wohl darauf zurückzuführen, daß der Zusammenhalt der einzelnen Teilchen der Brücke bei größerer Länge sehr gering ist.

Leider ist es mir nicht gelungen, festzustellen, welches der unmittelbare Anlaß zur Entstehung der Brücken ist. Man könnte daran denken, daß bei einer bestimmten Feldstärke zunächst Elektronen austreten und durch ihren Anprall auf der positiven Elektrode dort das Material auflockern, das dann durch das elektrische Feld herausgerissen wird. Ich versuchte, durch hohe Spannungen Brücken über sichtbare Distanzen — es gelang mir, Distanzen von 1 bis 2μ noch deutlich auszunehmen — zu bilden, ohne von der „Berührung“ der

[1]) Vgl. S. 67, dieser Arbeit.

[2]) Die kleine Korngröße der Eisensorten könnte die Vorzugsstellung (vgl. S. 66 dieser Arbeit) des Eisens bei diesen Versuchen erklären.

Elektroden auszugehen. Da ich in Luft beobachtete, so trat bei etwa 300 Volt Glimm- oder Funkenentladung ein; niemals aber konnte bei kleineren Spannungen oder nach dem Einsetzen der leuchtenden Entladung eine Brückenbildung über die sichtbare Distanz wahrgenommen werden. Daraus ist jedenfalls zu sehen, daß für diese großen Distanzen die Feldstärke von 10^5 bis 10^6 Volt/cm, welche von einigen Beobachtern [1]) als für den Elektronenaustritt notwendig angegeben wird, nicht genügt, um das Losreißen von Material einzuleiten.

Man kann aber auch die Meinung vertreten, daß sehr schlecht leitende Stäubchen zwischen den Elektroden zunächst den Strom sehr schlecht durchlassen, daß aber bei Steigerung der Stromstärke in einem solchen Stäubchen, da eine bestimmte Stromdichte nicht überschritten werden kann — auch in den durch den Strom gebildeten Brücken kann nur eine bestimmte Stromdichte auftreten, vielleicht wird der Grund hierfür erkennbar, wenn man einmal den Mechanismus der Stromleitung in Metallen genau kennt —, durch die Elektrizitätsbewegung das Material der positiven Elektrode in den Zwischenraum befördert wird.

4. Beobachtungen an anderem Material. In diesem Teil möchte ich einige Versuche über Kohärereigenschaften und Brückenbildung anderer Materialien als Eisen besprechen; die in Teil 3 dieser Arbeit beschriebene vollkommene Analogie zwischen den Erscheinungen an schlechten Kontakten und denjenigen an sichtbaren Brücken kommt auch in diesen Versuchen klar zum Ausdruck.

Von den von mir untersuchten Metallen eignet sich kein anderes als Eisen so gut zum Kohärer und auch an keinem anderen lassen sich so gut Brücken bilden. Verhältnismäßig leicht sind die an Eisen gefundenen Erscheinungen nur am Nickel zu beobachten [2]). Die Gleichgewichtsspannung an Nickelkohärern beträgt ungefähr 0,21 Volt, ist also fast genau so groß wie die an Eisen beobachtete. Was die Brückenbildung zwischen Nickelelektroden anlangt, so fällt als Hauptunterschied gegenüber dem Eisen auf, daß sich bei weitem nicht so lange Brücken bilden lassen, die größtmögliche Länge beträgt 20 bis 30 μ. Ferner wird das Brückenmaterial schon bei dieser geringen

---

[1]) Siehe Literaturverzeichnis B, Nr. 1, 5, 8, 20. Dagegen werden von Millikan und Shackelford (Nr. 18) viel höhere Feldstärken für den Elektronenaustritt aus reinen Oberflächen angegeben. Auch Almy (Nr. 7) kann keinen elektrischen Strom bei den oben angegebenen niedrigen Feldstärken zwischen sehr kleinen spitzen Elektroden finden.

[2]) Nickel besitzt so wie Eisen eine kleine Korngröße.

Länge in sehr breiten Häufchen abgelagert, die Bildung der Brücke ist meist von knarrendem Geräusch begleitet. Die Untersuchung von Zink, Kupfer und Messing als Kohärermaterialien ergab, daß nur am Zink die typischen Kohärererscheinungen auftraten; ich beobachtete an verschiedenen Einstellungen Gleichgewichtsspannungen von 0,10 bis 0,17 Volt; unterhalb der kritischen Spannung von 0,7 bis 1,2 Volt ging häufig überhaupt kein Strom durch den Kohärer durch. Auch sind die Stromstärken nach Eintritt der Gleichgewichtsspannung sehr schwankend und die Beobachtung einer Charakteristik ist dann sehr schwer. Das ist nicht möglich bei Kupfer und Messing, da an losen Kontakten dieser Materialien vollkommen unregelmäßige Schwankungen der Stromstärke auftreten, die auch bei längerem Einschalten des Stromes nicht aufhören, während bei einigermaßen fester Berührung die Kupfer- und Messingkohärer sich wie gewöhnliche Ohmsche Widerstände verhalten. Dieser schlechten Beobachtbarkeit der typischen Kohärerphänomene an Zink, Kupfer, Messing entspricht die Schwierigkeit, sichtbare Brücken zwischen Elektroden aus diesen Substanzen herzustellen. Es können höchstens Brückenlängen von 20 μ erreicht werden, meistens reißen sie schon bei geringerer Länge. Zwischen Zinkelektroden bilden sich beim Auseinanderziehen während des Stromdurchgangs viele feine Brücken und bei größerer Stromstärke füllt sich der Zwischenraum in einer ziemlichen Breite mit einer schrammartigen, blasig ausgestülpten Masse. Ähnlich sind die Erscheinungen an Messing. Zwischen Kupferelektroden tritt jedoch meist nur eine Brücke auf, die bei Verlängerung sich zuerst in einen spitzen Kegel verwandelt, bei längerem Stromdurchgang sich aber meist wieder zu einem Zylinder füllt. Nach dem Abreißen einer Cu-Brücke liegt das Brückenmaterial wie ein zusammengeschmolzener Tropfen auf der positiven Elektrode.

Am wichtigsten zur Ergänzung der Beobachtungen an Kontakten zwischen zwei gleichen Materialien scheinen mir aber die Erscheinungen an Kohärern und Brücken mit Elektroden aus zwei verschiedenen Materialien zu sein. Nimmt man als Kohärerkugeln eine Eisen- und eine Kupfer- oder Zink- oder Messingkugel, so sind, wenn die Eisenkugel den positiven Pol bildet, die Erscheinungen genau dieselben, wie wenn beide Kugeln aus Eisen beständen. Ist hingegen die Eisenkugel der negative Pol, so treten sehr starke unregelmäßige Stromschwankungen auf, brauchbare Charakteristiken sind dann nicht erhältlich. Damit in Übereinstimmung steht es, daß Brücken zwischen einer positiven Eisenkugel und einer negativen Kupfer-, Zink- oder Messingkugel ebenso gut entstehen wie zwischen zwei Eisenkugeln,

auch haben die Brücken genau dasselbe Aussehen wie zwischen zwei Eisenelektroden. Ist aber die Eisenkugel negativ, das andere Material positiv, so kommen nur Brücken von der Art, wie sie an diesem Material auftreten, zustande.

Diese orientierenden Beobachtungen mit anderem Material als Eisen habe ich nur angeführt, weil auch an ihnen die Analogie zu den Erscheinungen an Kohärern zutage tritt und weil sie den schon S. 61 ausgesprochenen Schluß, daß das Brückenmaterial aus der positiven Elektrode stammt, bestätigen.

Die vorliegende Arbeit wurde zwar nur zur Klärung der Fragen, die den Elektrizitätsdurchgang durch schlechte Kontakte betreffen, unternommen. Doch beanspruchen meiner Meinung nach die über die Brückenbildung beschriebenen Versuche auch für sich großes Interesse. Die daran sich knüpfenden Fragen

1. unter welchen Bedingungen kommt es bei der Elektrizitätsleitung zur Brückenbildung (Losreißung positiven Materials durch den Strom)?

2. warum verdicken sich die Brücken bei Steigerung der Stromstärke, ist also bei einer bestimmten Länge nur eine bestimmte Stromdichte in ihnen möglich?

3. warum nimmt das Eisen und in geringerem Maß auch das Nickel eine Sonderstellung ein?

sind in dieser Arbeit nur aufgeworfen worden. Zu ihrer Beantwortung bedarf es wohl noch weiterer Arbeiten über die Natur der Elektrizitätsleitung in Metallen und über den Einfluß der Struktur der Metalle auf die beschriebenen Erscheinungen.

Zusammenfassung.

Die Arbeit trägt zur Klärung des durch den Titel gekennzeichneten Problems insoweit bei, als darin beschrieben wird, daß unter Umständen zwischen zwei Metallen durch den elektrischen Strom Brücken gebildet werden, die photographiert werden konnten; die Brücken bestehen aus dem Material der Anode, die spezielle Beschaffenheit der Kathode ist ohne Belang. Zahlreiche Analogien im Verhalten dieser Brücken bei Stromdurchgang zu den Kohärer-Erscheinungen geben der alten Hypothese, daß auch zwischen den Kohärerteilchen durch den elektrischen Strom Brücken gebildet werden, eine neue sichere Stütze.

Graz, den 22. Dezember 1923.

Literaturverzeichnis[1]).

A. Arbeiten über Kohärer seit 1901.

[1]) G. Schlabach, Phys. ZS. **2**, 374 u. 383, 1901. (Zusammenfassende Darstellung mit vollständigem Literaturverzeichnis bis 1901.)
[2]) Ph. E. Shaw, Phil. Mag. **1**, 265, 1901.
[3]) K. E. Guthe, Ann. d. Phys. **4**, 762, 1901.
[4]) W. H. Eccles, [Electr. **47**, 682 u. 715, 1901].
[5]) Th. Sundorph, Ann. d. Phys. **10**, 198, 1903.
[6]) Ph. E. Robinson, Ann. d. Phys. **11**, 754, 1903.
[7]) E. F. Huth, Phys. ZS. **4**, 594, 1903.
[8]) H. Muraoka u. F. Tamaru, [Mem. coll. of. science Kyoto **1**, 20, 1903.]
[9]) T. Mizuno, [Mem. coll. of. science Kyoto **1**, 28, 1903].
[10]) Ph. E. Shaw u. C. A. B. Garrett, Phil. Mag. **8**, 165, 1904.
[11]) F. Hodson, Ann. d. Phys. **14**, 973, 1904.
[12]) A. Fisch, Journ. d. phys. (4) **3**, 350, 1904.
[13]) W. Scheer, [Diss. Greifswald 1904].
[14]) K. E. Guthe, [Electrician **54**, 92, 1904].
[15]) A. Blanc, Journ. d. phys. **4**, 743, 1905.
[16]) M. Frucht, [Diss. Heidelberg 1905].
[17]) R. Thöldte, Ann. d. Phys. **17**, 694, 1905.
[18]) Chr. Jensen u. H. Sieveking, Ann. d. Phys. **18**, 718, 1905.
[19]) R. Thöldte, Ann. d. Phys. **21**, 155, 1906.
[20]) P. Jégou, [Ecl. électr. **51**, 82, 1907.]
[21]) S. Sachs, Jahrb. d. drahtlos. Tel. **1**, 130, 279, 434, 584, 1908.
[22]) R. H. Goddard, [Phys. Rev. **28**, 405, 1909].
[23]) E. Nesper, Jahrb. d. drahtlos. Tel. **4**, 312, 423, 534, 1911.
[24]) R. H. Goddard, Phys. Rev. **34**, 423, 1912.

B. Arbeiten über den Elektrizitätsdurchgang durch kurze Trennungsstrecken.

[1]) R. F. Earhart, Phil. Mag. **1**, 147, 1901.
[2]) W. R. Carr, [Proc. Roy. Soc. **71**, 374, 1903].
[3]) P. E. Shaw, [Proc. Roy. Soc. **73**, 337, 1904].
[4]) C. Kinsley, Phil. Mag. **9**, 692, 1905.
[5]) G. M. Hobbs, Phil. Mag. **10**, 617, 1905.
[6]) R. F. Earhart, Phil. Mag. **16**, 48, 1908.
[7]) J. E. Almy, Phil. Mag. **16**, 456, 1908.
[8]) G. Hoffmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 880, 1910.
[9]) R. W. Wood, Phil. Mag. **24**, 316, 1912.
[10]) E. Branly, C. R. **155**, 933, 1912.
[11]) A. Anderson u. H. N. Morrison, Phil. Mag. **23**, 750, 1912.
[12]) A. Anderson, Phil. Mag. **26**, 351, 1913.
[13]) F. Rother, Ann. d. Phys. **44**, 1238, 1914.
[14]) E. Carter, [Phys. Rev. **3**, 453, 1914].
[15]) C. R. Englund, [Phil. Mag. **27**, 487, 1914].
[16]) F. F. Householder, [Phys. Rev. **4**, 47, 1914].
[17]) E. Branly, [C. R. **161**, 759, 1915].
[18]) R. A. Millikan u. B. E. Shackelford, Phys. Rev. **15**, 239, 1920.
[19]) H. Rohmann, Phys. ZS. **21**, 417 u. 699, 1920.
[20]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **4**, 363, 1921.
[21]) J. W. Broxon, Phys. Rev. **20**, 476, 1922.
[22]) F. Rother, Phys. ZS. **23**, 423, 1922.
[23]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

[1]) Die Arbeiten, die in eine Klammer gesetzt sind, waren unzugänglich.

Der Normalgradient von Gasen und Gasgemischen bei der selbständigen Entladung.

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1924.)

Bei den metallischen und elektrolytischen Leitern bildet der spezifische Widerstand die Grundlage der Beschreibung der elektrischen Eigenschaften.

Bei den Gasen ist ein ähnlicher, von äußeren Einflüssen unabhängiger Begriff bisher noch nicht angewandt worden.

Ein Grund dafür liegt darin, daß bei den metallischen und elektrolytischen Leitern eine vom Strom unabhängige Dissoziation besteht und der Strom die unabhängig von ihm vorhandenen Ionen nur verschiebt, während Gase an sich Isolatoren sind. Infolgedessen müssen, ehe der Strom sie zu durchfließen vermag, in ihnen durch anderweitige Mittel Ionen geschaffen werden und ihr Widerstand hängt dann nicht nur von den Eigenschaften des Gases, sondern auch von denen der Ionisatoren ab.

Eine Ausnahme bildet die selbständige Glimm- (oder Lichtbogen-) entladung. Bei dieser wird von den beiden Elektroden genau diejenige Ionenmenge geliefert, deren der Strom bedarf, wobei den von der Kathode gelieferten Elektronen vorwiegend die Aufgabe des Stromtransports zufällt, während es den von der Anode gelieferten Kationen obliegt, die von den Elektronen erzeugte Raumladung auf den geringen Betrag herabzusetzen, der den Elektronen und den Kationen das zu ihrer Wanderung nötige Spannungsgefälle liefert.

Dieses von äußeren Bedingungen unabhängige, durch die Eigenschaften des durchströmten Gases völlig bestimmte Spannungsgefälle tritt an die Seite desjenigen Spannungsgefälles, das in metallischen oder elektrolytischen Leitern zur Ionenbewegung erforderlich ist.

Bei den metallischen oder elektrolytischen Leitern ist das erforderliche Spannungsgefälle um so geringer, je größer die Zahl der verfügbaren Elektronen oder Ionen, je größer also der Querschnitt des Leiters und je kleiner die Verschiebungsgeschwindigkeit der Ionen, je kleiner also die Stromstärke ist. Es folgt das Ohmsche Gesetz:

$$e = \frac{i \cdot \sigma_0 \cdot l}{q} \text{ Volt}, \qquad (1)$$

wo σ_0 der Ohmsche spezifische Widerstand ist.

Bei der selbständigen Entladung in Gasen ist die Zahl der von den Elektroden zur Verfügung gestellten Ionen der Stromstärke proportional. Es ist also der Spannungsverlust in dem von Elektrodenstörungen freien Gebiet sowohl von der Stromstärke als auch vom Querschnitt unabhängig. Dem Druck ist er proportional. Es folgt das sehr einfache Gesetz:

$$e = \sigma_g l . p \text{ Volt}, \qquad (2)$$

wenn p der Gasdruck in Millimeter Hg ist. σ_g, das Potentialgefälle auf einen Zentimeter Weglänge bei einem Druck von 1 mm Hg und einer zugrundegelegten Temperatur von 27° C (300° abs.), möge „Normalgradient“ genannt werden.

Natürlich setzt das Gesetz der Gleichung 2 ebenso gut die Konstanz aller übrigen Parameter, insbesondere der Temperatur, voraus, wie das Ohmsche Gesetz. Wird durch den Strom das durchströmte Gas erwärmt, so ändert sich σ_g ebenso gut, wie sich σ_0 mit der Temperatur ändert. Nach Gleichung 2 ist zur Ermittlung von σ_g lediglich die Bestimmung des Spannungsverlustes im Gase über eine in der Richtung des Stromes liegende Strecke von 1 cm Länge bei konstanter und bekannter Temperatur der durchströmten Gasstrecke und bei bekanntem Druck p nötig.

Der Unterschied der Gesetze 1 und 2 bedingt jedoch grundsätzliche Verschiedenheiten in der Ermittlung von σ_g und σ_0. Um diese zu entwickeln und die Bedingungen aufzustellen, die bei der Messung von σ_g einzuhalten sind, muß zunächst die Ionenbewegung bei der selbständigen Strömung, soweit sie bisher bekannt ist, näher betrachtet werden.

1. Die Elektronenströmung: Gegeben seien zwei planparallele Elektroden unendlicher Ausdehnung im Abstande a, der groß gegen die Fallraumdicke d ist. Die von der Kathode ausgehenden Primärelektronen erlangen durch den Kathodenfall im Fallraum eine solche Energie, daß sie imstande sind, eine ganze Anzahl neuer Ionenpaare zu bilden. Die gleichzeitig erfolgende Anregung der Gasmoleküle und die Molisierung eines Teiles der Ionenpaare führt zur Emission des Glimmlichtes. Wenn die Primärelektronen im Glimmlicht eine Strecke von etwa der Größe d durchlaufen haben, haben sie ihre Kathodenfallenergie fast völlig abgegeben. Die neugeschaffenen freien Elektronen fliegen, anfangs beschleunigt, auf die Anode zu. Aus Versuchen ergibt sich, daß im Abstande von rund $4\,d$ von der Kathode die beschleunigte Bewegung bereits in eine Bewegung mit stationärer Geschwindigkeit übergegangen ist. Das Gebiet zwischen

dem Abstande $4d$ von der Kathode und einer Schicht in der Nähe der Anode ist das Gültigkeitsgebiet von σ_p.

Bei gegebener Gasdichte und Stromstärke bedeckt die Glimmentladung eine bestimmte Fläche q der Kathode. Die Feldlinien stehen auf den planparallelen Elektroden senkrecht, also werden die Elektronen senkrecht zu den Elektroden beschleunigt. Ihre Strömung liegt zwischen zwei extremen Fällen.

Extrem 1: Die Elektronen stoßen mit den Gasmolekülen verlustlos zusammen. Dann werden sie von den Gasmolekülen nach allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit reflektiert, mit der sie auftreffen. Es folgt eine Elektronenbewegung, die sich in zwei Komponenten spalten läßt. Die eine Komponente hat die Richtung der Feldlinien und ist die Trägerin des elektrischen Stromes. Die andere verläuft senkrecht dazu und läßt sich als Elektronendiffusion behandeln, wobei jedoch die Diffusionskonstante der jeweiligen Feldgeschwindigkeit der Elektronen proportional ist. Die Zusammensetzung beider Komponenten zur wirklichen Strömung ergibt, daß die Elektronen im Extrem 1 sich auf ihrem Wege von der Kathode zur Anode hin nach allen Seiten sehr stark auszubreiten bestrebt sind.

Extrem 2: Die Elektronen verlieren bei jedem Zusammenstoß mit den Gasmolekülen ihre gesamte Feldenergie. Dann strömen sie, wenn die auf einer freien Weglänge gewonnene Feldenergie groß gegen die Energie der Wärmebewegung ist, nur in der Richtung der Feldlinien. Die seitliche Diffusion fehlt völlig. Der Strom geht in konstanter, durch die Fläche des Glimmlichtes bestimmter Breite von der Kathode zur Anode.

Dem ersten Extrem nähern sich die einatomigen Gase unterhalb der Anregungsspannung um so mehr, je größer ihr Atomgewicht ist. Dem zweiten Extrem nähert sich die Strömung in den am stärksten elektronengierigen Gasen wie Cl oder auch in elektronenfangenden Verbindungen wie Wasserdampf.

2. Die Kationenströmung: Auch das Anodenglimmlicht breitet sich nicht über beliebige Flächen aus, sondern hat ganz wie das Kathodenglimmlicht die Tendenz, sich auf eine ganz bestimmte, von Gasart, Druck, Anodenmaterial und Anodenform abhängige Fläche zusammenzuziehen, deren Größe der Fläche des negativen Glimmlichtes vergleichbar ist.

Schon bei ihrem Entstehen wirken also die Kationen dem Bestreben der Elektronen, sich nach der Anode zu immer weiter auszudehnen, entgegen. Vielfach teilt sich jedoch das Anodenglimmlicht in eine Anzahl getrennter, über eine größere Fläche verstreuter

Lichtflecken und ermöglicht dadurch den Elektronen eine größere seitliche Ausbreitung.

Die Zusammenstöße der Kationen mit den Molekülen des Gases vollziehen sich zwischen gleich schweren Gebilden. Ist der Stoß zentral, so verliert das stoßende Kation seine gesamte Geschwindigkeit. Erfolgt er tangential, so ist die Richtungsänderung gering. In Summa läßt sich also ohne nähere Analyse sagen: Die Abweichung der Kationen von der Richtung der Feldlinien infolge der Zusammenstöße ist sehr viel geringer als die der Elektronen im Extrem 1. Hierzu kommt noch, daß ihr Diffusionskoeffizient infolge ihrer sehr viel größeren Masse sehr viel geringer ist als der der Elektronen. Aus beidem folgt, daß die Diffusion senkrecht zu den Feldlinien bei den Kationen sehr viel geringer ist als bei den Elektronen. Die Kationen gehen vorwiegend als Strom konstanten Querschnittes von der Anode zur Kathode. Sobald nun aber die Elektronen sich über diesen Querschnitt hinaus seitlich ausbreiten, entsteht rund um ihn herum eine

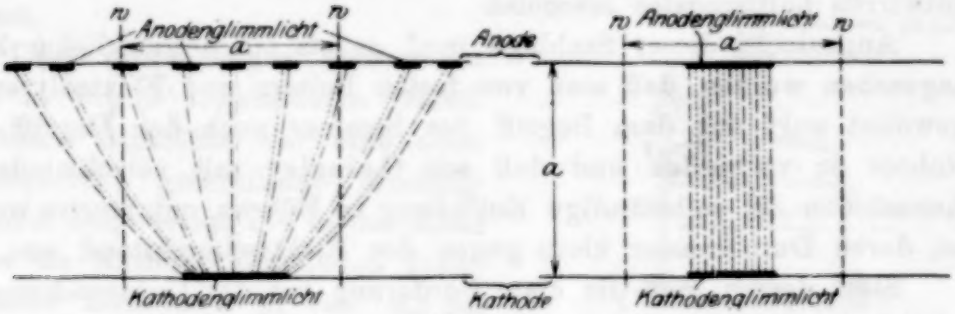


Fig. 1.

negative Raumladung, die die Elektronen bremst, die Kationen beschleunigt, bis beide gleich schnell wandern, d. h. es finden sich hier ganz die gleichen Verhältnisse vor, wie beispielsweise bei der Diffusion von Salzsäure durch Wasser, bei der ebenfalls die sehr viel schnelleren H-Ionen voraneilen, so daß eine Raumladung entsteht, die sie bremst und die Cl-Ionen beschleunigt, bis beide gleich schnell wandern.

Die Betrachtung ergibt Ionenverteilungen, wie sie in Fig. 1 schematisch dargestellt sind.

Wird nun die Entladung, wie man es von Metallen und Elektrolyten her gewohnt ist, durch Seitenwände w in einen zylindrischen Raum eingeschlossen, so zeigt ein Blick auf Fig. 1, daß, wenn der Zylinderdurchmesser klein gegen a ist, die Wände die Erscheinung ganz außerordentlich durch Absorption und Neutralisierung der Ionen beeinflussen. Selbst wenn der Zylinderdurchmesser gleich a gemacht

wird, ist im Extrem 1 noch eine starke Störung vorhanden, während im Extrem 2 die Wände keinen Einfluß mehr ausüben.

In Wirklichkeit wird das Extrem 2 jedoch nie erreicht. Die Wände neutralisieren stets Ionen, und zwar um so mehr, je mehr die Strömung sich dem Extrem 1 nähert, d. h. je geringer die Stoßverluste der Elektronen sind.

Da nun im stationären Zustande für jedes an den Wänden neutralisierte Ionenpaar Ersatz beschafft werden muß, muß der Spannungsverlust in der Gasstrecke so lange steigen, bis durch Elektronenstoß ebensoviel neue Ionenpaare geschaffen werden wie verschwinden.

Die Zahl der an die Wände gelangenden Ionen ist von der Stromstärke abhängig, also auch der Spannungsverlust. Dieser wiederum erhöht die Temperatur des Gases. Dadurch wird die freie Weglänge der Moleküle und damit rückwärts wieder der Spannungsverlust geändert. Ferner nähert der Strömungscharakter sich mit zunehmenden Verlusten dem Extrem 2 und das Ende ist ein Wirrwarr von sich gegenseitig beeinflussenden Größen, die, ohne Kenntnis von σ_g, zu entwirren hoffnungslos erscheint.

Angesichts dieser Sachlage muß es als ein unglücklicher Zufall angesehen werden, daß man von festen Leitern und Elektrolyten her gewohnt war, mit dem Begriff des Stromes auch den Begriff eines Rohres zu verbinden und daß seit Geissler mit verschwindenden Ausnahmen die selbständige Entladung in Röhren untersucht worden ist, deren Durchmesser klein gegen den Elektrodenabstand war.

Statt dessen muß die erste Forderung bei der Untersuchung der selbständigen Strömung in Gasen lauten: Planparallele Elektroden großer Ausdehnung und weg mit den Wänden von der Strombahn. Experimentelle Kontrolle darüber, ob die Wände so weit entfernt sind, daß sie die Strömung nicht mehr stören.

Die zweite Forderung lautet: Rechenschaft über die Temperaturverhältnisse in der Gasstrecke. Ermittlung der Temperatur in der Gasstrecke nicht durch die der Größenordnung nach falsche Messung mit Thermoelementen, sondern durch Rechnung nach Warburg[1]). Ergibt die Rechnung, daß die Temperaturerhöhung nicht zu vernachlässigen ist, so sind die Messungen so zu variieren, daß sich auf einen Zustand extrapolieren läßt, bei dem die Temperaturerhöhung verschwindet. In Frage kommen Extrapolation auf den Druck Null und Extrapolation auf den Strom Null. Sicher ist nur das erste Verfahren. Mit dem Strom nimmt nämlich auch der Stromquerschnitt

[1]) E. Warburg, Ann. d. Phys. **54**, 265, 1895.

ab, die Stromdichte bleibt annähernd konstant; also nimmt die Temperatur anfangs mit der Stromdichte nur sehr langsam ab. Die entscheidende Temperaturabnahme erfolgt bei Strömen, die so gering sind, daß sie sich nicht mehr einstellen lassen, weil die Entladung vorher erlischt oder intermittierend wird.

Mit abnehmendem Gasdruck dagegen wird sowohl der Spannungsverlust als auch die Stromdichte geringer, und zwar die erste proportional der ersten, die zweite proportional der zweiten Potenz von p, also nimmt die in der Volumeneinheit freiwerdende Energie proportional p^3 ab. Es empfiehlt sich also die Extrapolation von σ_p auf den Gasdruck Null.

Endlich tritt zu den bisherigen noch die von früher schon bekannte Forderung, daß die den größten Teil der Glimmentladungsenergie aufnehmende Kathode entweder mit Wasser gekühlt werden oder eine solche Masse haben muß, daß sie sich nicht wesentlich erwärmt.

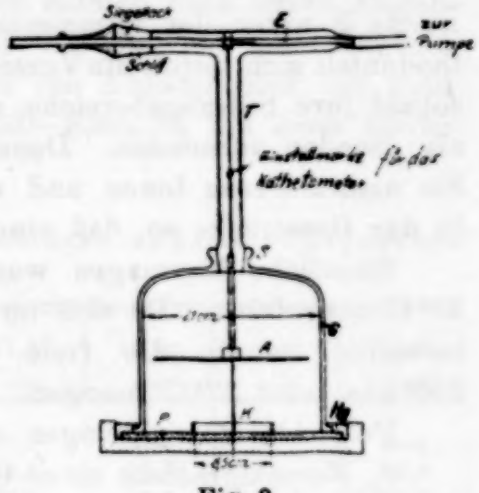


Fig. 2.

Diese Forderungen führten zu dem in Fig. 2 abgebildeten Gefäß. In einen Gipsklotz war eine oben verkupferte, geschliffene Messingplatte P eingebettet, die in der Mitte einen als Kathode dienenden zylindrischen Eisenklotz K von 8,5 cm Durchmesser, 2,5 cm Höhe und 1 kg Gewicht trug. Die Wärmekapazität dieses Klotzes war 500 Wattsec pro °C. Bei einem Kathodenfall von 300 Volt und einem Strom von 50 mA werden in der Sekunde etwa 10 Wattsec auf die Kathode übertragen. Diese würden eine Temperaturerhöhung von 1,2° C in der Minute bewirken, wenn nicht noch ein Teil der Wärme an die Messinggrundplatte abgegeben würde. Die Temperaturerhöhung der Kathode konnte deshalb vernachlässigt werden. Die zylindrische Seitenfläche des Klotzes war mit Hilfe von Glimmer abgedeckt. Der Eisenklotz mußte an Stelle der Grundplatte P selbst gewählt werden, obwohl diese eine noch gleichmäßigere Feldverteilung gewährleistet hätte, weil die Glimmentladung bei Verwendung der Grundplatte als Kathode sich stets an die Gefäßwand begab. Selbst der Versuch, sie durch eine kleine dünne Scheibe aus Al, das einen beträchtlich niedrigeren Kathodenfall als Cu hat, in die Mitte zu bringen, mißlang. Der Kathodenfleck kümmerte sich nicht um das Aluminium.

Auf die geschliffene Messingplatte war die Glasglocke G mit Hahnfett und Quecksilberdichtung aufgesetzt. Sie trug oben in einem Schliff S das T-Stück T, dessen rechter Ansatz zur Luftpumpe führte, während der linke einen drehbaren Schliff enthielt, in den mit Siegellack ein Eisenstab E eingekittet war. An diesem hing mittels eines dünnen, über eine Rolle laufenden Kupferdrahtes die Anode A aus Eisenblech. Durch Drehen des Schliffes konnte sie nach Wunsch gehoben oder gesenkt werden.

Gemessen wurde erstens der Gasdruck, bei größeren Drucken mit einem Quecksilbermanometer und Kathetometer, bei geringeren Drucken mit einem Mac Leod; zweitens die Spannung zwischen Anode und Kathode und die Stromstärke mit Präzisionsdrehspulinstrumenten; drittens der Abstand Anode–Kathode mit einem Kathetometer. Aus der Messung der Zunahme der Spannung mit dem Elektrodenabstand wurde $\mathfrak{E}$ unter der Voraussetzung abgeleitet, daß Anoden- und Kathodenfall sich durch die Verschiebung der Anode nicht mehr änderten, sobald ihre Störungsbereiche sich nicht mehr berührten. Es wurden also Sonden vermieden. Denn diese wirken ebenso wie Gefäßwände. Sie neutralisieren Ionen und erhöhen dadurch den Spannungsverlust in der Gasstrecke so, daß eine Messung zu falschen Werten führt.

Sämtliche Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 bis 22° C ausgeführt. Da sich im Apparat eine geringe Übertemperatur herstellte, wurde die freie Weglänge auf eine Temperatur von 300° abs. oder 27° C bezogen.

Folgende Bezeichnungen werden verwandt:

σ_g Normalgradient eines Gases bei 1 mm Druck und 300° abs. in Volt/cm, mm Hg, definiert durch Gleichung (2).

p Druck in mm Hg.

$\mathfrak{E}$ Feldstärke in Volt/cm.

λ freie Weglänge der Elektronen bei 1 mm Druck und 300° abs. in Zentimeter.

α der von einem Elektron bei einem rein elastischen Stoß gegen ein Molekül oder Atom im Mittel abgegebene Bruchteil seiner Energie.

α_1 der von einem Elektron bei nicht rein elastischem Stoß im Mittel abgegebene Bruchteil seiner Energie.

Stoßverluste in einatomigen Gasen unterhalb der Anregungsspannung: α.

Stoßverluste in mehratomigen Gasen unterhalb der Anregungsspannung: α_1.

u Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen in Richtung des Feldes in cm/sec.

v ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen in cm/sec.

V die in Volt ausgedrückte Geschwindigkeit v.

V_i die Ionisierungsspannung in Volt.

V_a die Anregungsspannung in Volt.

J_n die normale Stromdichte des Kathodenglimmlichtes bei 1 mm Druck in Amp./cm².

η der Dissoziationsgrad.

N die Zahl der Zusammenstöße der Elektronen mit den Gasmolekülen beim Fortschreiten um 1 cm in der Feldrichtung.

e und m Ladung und Masse des Elektrons.

m_1 Masse eines Gasmoleküls.

U die Beweglichkeit der Elektronen in cm² Volt, sec.

1. Argon: Das Argon war von der Osram-Kommanditgesellschaft zur Verfügung gestellt worden und enthielt nach deren Angabe an Verunreinigungen nur sehr geringe Mengen N. Die folgende Tabelle 1 gibt für eine Anzahl Drucke die Abhängigkeit der Feldstärke $\mathfrak{E}$ in Volt/cm vom Abstand Anode–Kathode bei einer Stromstärke von 50 mA.

Tabelle 1. $\mathfrak{E}$ in Argon bei 50 mA Stromstärke und den angegebenen Drucken p.

Abstand Anode–Kathode	2,98 mm	8,92 mm	11,57 mm	13,24 mm	18,2 mm	21,33 mm
1 bis 2 cm	3,10	10,0	17,5	22,0	34	44,4
2 „ 4 „	3,10	12,3	19,8	22,9	45	59,4
4 „ 6 „	3,35	17,0	27,0	35,4	62,5	77,0
6 „ 8 „	2,90	23,0	39,3	47,9	75	—
8 „ 9 „	3,20	25,0	43,0	50,7	82,5	—
$\mathfrak{E}_0$, extrapoliert auf den Abstand $4d$	3,10	9,4	16,0	20,0	27,0	35,0
$\mathfrak{E}_0/p$	1,040	1,053	1,385	1,51	1,48	1,64

Tabelle 1 zeigt, daß $\mathfrak{E}$ mit zunehmendem Abstand Anode–Kathode zunimmt, und zwar ist diese Zunahme beim kleinsten Druck kaum merklich, während sie bei den höheren Drucken große Beträge annimmt.

In den Ausführungen über die Art der Strömung der Elektronen und Kationen habe ich dargelegt, daß die seitliche Diffusion der Ionen an den Wänden um so größer ist, je geringer die Stoßverluste sind, je edler also das Gas ist.

Tabelle 1 zeigt, daß bei Argon diese seitliche Diffusion so groß ist, daß hier trotz der günstigen Form des Gefäßes immer noch eine Wandstörung vorhanden ist, die sowohl mit dem Druck als auch mit der Vergrößerung des Abstandes Anode–Kathode schnell zunimmt.

Es wurden deshalb sämtliche Reihen der Tabelle 1 graphisch auf den Abstand $4d$ (bei den angewandten Drucken praktisch dasselbe wie auf dem Abstand 0) extrapoliert. Die so erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 1 als $\mathfrak{E}_0$-Werte. Ihre Division durch den Druck p ergibt den Normalgradienten σ_g. Dieser steigt ebenfalls mit dem Druck anfangs kaum merklich, später rascher an. Der bei dem geringsten verwandten Druck von 2,98 mm gemessene Wert 1,04 dürfte bereits mit dem auf den Druck Null zu extrapolierenden Wert zusammenfallen. Temperaturstörungen sind infolge der Extrapolation auf den Abstand Null (Kühlung durch die beiden Elektroden) nicht mehr zu befürchten. Es ist also für Argon $\sigma_g = 1{,}04$ Volt/cm, mm Hg.

Bei dem Druck von 2,98 mm war die ganze Gasstrecke, abgesehen von den Glimmschichten auf den Elektroden, vollständig lichtlos. Bei den höheren Drucken dagegen erstreckten sich von den Anodenglimmflecken büschelförmige Lichtsäulen um so weiter nach der Kathode hin, je höher der Druck war; ein sinnfälliger Beweis dafür, daß infolge Verlustes von Ionen an den Wänden die Bildung neuer Ionen durch Stoßionisation nötig geworden war.

Bei dem Druck 18,2 mm war bei dem Abstande 8 bis 9 cm $\mathfrak{E}/p = 4{,}5$ Volt/cm, mm Hg.

Von Gehlhoff[1]) ist das Produkt $\mathfrak{E}.\lambda$ als Weglängengradient eingeführt worden. Der Wert dieses Begriffes steckt darin, daß er den Spannungsverlust im Gase auf die freie Weglänge bezieht, der er proportional ist, und damit eine Basis für den Vergleich verschiedener Gase schafft. Nur darf man bei der Verwendung dieses Begriffes nicht vergessen, daß er mit der im Mittel auf eine freie Weglänge entfallenden Spannung nur in dem nie erreichten Extrem 2 identisch ist. Stoßen die Elektronen mit den Gasmolekülen fast verlustlos zusammen, so erleiden sie im Mittel sehr viele Zusammenstöße, ehe es ihnen gelingt, in der Richtung der Feldlinien um eine freie Weglänge fortzuschreiten.

Mit dem Werte $\sigma_g = 1{,}04$ ergibt sich der Weglängengradient g für Argon zu 0,0305 Volt; das ist ein sehr viel geringerer Wert als diejenigen, die man in der sogenannten positiven Lichtsäule in zylindrischen Glasröhren, selbst bei großen Röhrendurchmessern, erhält. Auf die Theorie des Wertes gehe ich weiter unten ein.

2. Helium: Helium war mir zu den Versuchen von den Herren Skaupy und Ewest zur Verfügung gestellt worden, denen ich auch

[1]) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 349, 1919.

hier dafür meinen besten Dank sagen möchte. Da die Versuche infolge des unvermeidlich großen Rauminhalts des Gefäßes von 5,5 Liter viel Gas verbrauchen, war ich beim Helium in der Zahl der Versuche ziemlich beschränkt. Ich gebe deshalb für Helium unter Vorbehalt ausführlicherer Messungen den vorläufigen Wert $\sigma_g = 0{,}80$ Volt cm, mm Hg, woraus für den Weglängengradienten $g = 0{,}066$ Volt, also ein mehr als doppelt so großer Wert wie für Argon folgt.

3. Neon: Herr Ewest hatte die Liebenswürdigkeit, mir für meine Versuche etwas reines Neon zur Verfügung zu stellen, und ich möchte ihm auch an dieser Stelle dafür meinen besten Dank sagen. Die mit dem Neon angestellten Versuche ergaben folgendes:

Tabelle 2.

Abstand Anode—Kathode cm	$\mathfrak{E}$ von Neon bei einer Stromstärke von 5 mA und einem Druck von			
	$p = 4{,}20$ mm	$p = 5{,}42$ mm	$p = 6{,}29$ mm	$p = 7{,}23$ mm
1—2	(10,60)	(6,08)	(3,95)	(4,65)
2—4	2,31	1,93	3,33	3,60
4—6	1,58	2,57	3,25	3,54
6—8	2,02	3,48	2,65	3,42
8—9	2,53	3,00	2,50	3,75
Mittel	2,11	2,75	2,93	3,58
$\mathfrak{E}/p$	0,503	0,508	0,466	0,495
	Mittel 0,493			

Während bei 7,23 mm Druck das Glimmlicht auf der Kathode eine Fläche von etwa 5 qcm bedeckte, überzog das Anodenglimmlicht in zahlreichen Flecken nahezu die gesamte 250 qcm große Anode, ein Beweis dafür, daß die Elektronen, wie eingangs ausgeführt, sich bei ihrer Wanderung von der Kathode zur Anode sehr stark seitlich auszubreiten bestrebt sind. Bei den höchsten in Tabelle 2 angegebenen Drucken war jedoch im Neon wegen seiner verhältnismäßig großen, freien Weglänge die Seitendiffusion noch nicht so groß, daß sie $\mathfrak{E}$ in die Höhe trieb. Demgemäß war die Gasstrecke bei allen Drucken vollkommen lichtlos. Die in Tabelle 2 angegebenen Wertereihen sind sämtlich Mittel aus mehreren Einzelaufnahmen, trotzdem schwankten infolge der sehr geringen Normalgradienten des Neons die Werte, da sie ja als Differenzen zweier viel größerer Spannungen ermittelt sind. In den obersten eingeklammerten Werten jeder Reihe sind die durch Ausbildung des Anodenfalles bedingten Störungen enthalten, sie sind

deshalb bei den Mittelbildungen weggelassen. Die einzelnen $\mathfrak{E}/p$-Werte stimmen hinreichend überein. Mit dem Werte $\sigma_g = 0{,}493$ hat Neon bei weitem den kleinsten Normalgradienten. Für g ergibt sich der Wert 0,0277 Volt, der dem des Argons naheliegt.

4. Wasserstoff: Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt und sehr sorgfältig getrocknet. Die Versuche umfaßten Drucke von 2 bis 50 mm Hg und Ströme von 5 bis 300 mA. Bei keinem Druck und keiner Stromstärke ließ sich irgend ein Leuchten in der Gasstrecke wahrnehmen. Sie war stets vollständig lichtlos. Also näherte sich die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen in keinem Fall dem zum Anregen erforderlichen Betrage von 10,8 Volt, obwohl der gesamte Spannungsverlust in der Gasstrecke bei den höheren Drucken mehrere 100 Volt betrug. Die gemessenen Werte sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3.

Abstand Anode—Kathode cm	$\mathfrak{E}$ in Wasserstoff bei 50 mA Stromstärke und einem Druck von			
	$p = 3{,}00$ mm	$p = 7{,}16$ mm	$p = 16{,}4$ mm	$p = 28{,}3$ mm
1—2	[9,4 [1])]	16,0	52,6	97,2
2—4	6,8	18,7	50,6	84,3
4—6	6,5	17 8	45,7	84,2
6—8	7,13	15,2	43,5	—
8—9	—	15,8	42,6	—
Mittel	6,81	16,7	47,1	88,6
$\mathfrak{E}/p$	2,27	2,33	2,87	3,13

Die Tabelle 3 zeigt, daß hier ganz anders wie bei Ar die Werte mit zunehmendem Abstand der Elektroden nicht stark zu-, sondern ein wenig abnehmen. Es bewirken also bei Wasserstoff die größeren Verluste in Verbindung mit der größeren freien Weglänge, daß die seitliche Diffusion die Elektronen bei den gewählten Gefäßabmessungen nicht mehr in merklichem Maße zur Gefäßwand führt. Die Abnahme von $\mathfrak{E}$ mit zunehmendem Abstand der Elektroden ist dadurch bedingt, daß mit zunehmender Elektrodenentfernung die Temperatur in der Gasstrecke zunimmt, weil die Kühlung durch die Elektroden geringer wird. Es ist also auch hier eine Extrapolation auf den Druck Null vorzunehmen, wozu die in Tabelle 3 angegebenen Mittelwerte verwandt werden können. Die Extrapolation ergibt $\sigma_g = 2{,}23$ Volt/cm, mm Hg

[1]) Wert durch den Anodenfall vergrößert.

und $g = 0{,}115$ Volt, also fast doppelt so groß wie bei Helium. Bei Änderung des Stromes ergibt sich

Abstand der Elektroden cm	Druck mm	Stromstärke mA	$\mathfrak{E}$ Volt
2—7	10,03	20	2,27
		40	2,23
		80	2,37
		120	2,43

also eine geringfügige Zunahme mit der Stromstärke.

5. **Stickstoff**: Stickstoff wurde durch Zusammenbringen und Erhitzen der Lösungen von $K_2Cr_2O_7 + NH_4Cl$ einerseits, $NaNO_2$ andererseits dargestellt und sorgfältig getrocknet. Sämtliche Lösungen waren vor dem Zusammenbringen gekocht und schnell abgekühlt, um gelöste Gase fernzuhalten. Ferner wurde das ganze Gefäß vor der Stickstoffentwicklung gründlich evakuiert. Die Befreiung des Stickstoffs von den letzten, vielleicht vorhandenen Sauerstoffspuren unterließ ich, weil sie in einem großen, nicht ausheizbaren Gefäße mit Hahnfettdichtung zwecklos erscheint. Tab. 4 enthält die Messungsergebnisse:

Tabelle 4.

Abstand Anode—Kathode cm	$\mathfrak{E}$ in Stickstoff bei einer Stromstärke von 50 mA und einem Druck von $p = 1{,}88$ mm	$p = 3{,}30$ mm	$p = 6{,}31$ mm	$p = 12{,}65$ mm
1—2	6,5	11,5	20,0	42,5
2—4	5,7	11,8	21,3	44,3
4—6	6,5	12,3	22,8	55,4
6—8	6,0	13,8	28,8	65,7
8—9	6,5	15,5	31,5	81,4
$\mathfrak{E}_0$	6,24	11,2	19,3	41,0
$\mathfrak{E}_0/p$	3,320	3,395	3,06	3,240
		Mittel 3,25		

Tabelle 4 zeigt, daß bei N $\mathfrak{E}$ bedeutend weniger stark anwächst wie bei Ar. Infolgedessen bildete sich nur bei dem höchsten Druck und den größten beobachteten Elektrodenabständen von 8 bis 9 cm ein kleines, auf der Anode aufsitzendes Lichtbündel von etwa 0,8 cm Länge aus. In diesem Fall war $\sigma_g = 6{,}50$ und $g = 0{,}176$ Volt. Die Stoßverluste sind demnach bei Stickstoff zwar etwas größer als bei den Edelgasen, aber kleiner als bei Wasserstoff. $\mathfrak{E}_0/p$ erweist sich vom Druck nicht mehr abhängig, es läßt sich mitteln und ergibt für N

$\sigma_g = 3{,}25$ Volt und $g = 0{,}088$ Volt. Die Änderung von $\mathfrak{E}$ mit dem Strom bei einem Druck von 3,16 mm ergibt folgendes:

Abstand Anode—Kathode cm	Stromstärke mA	$\mathfrak{E}$ Volt
3—8	10	3,23
	20	3,02
	50	2,44

Mit zunehmender Stromstärke nimmt $\mathfrak{E}$ infolge der Erwärmung der Gasstrecke etwas ab.

6. Sauerstoff: Der Sauerstoff wurde elektrolytisch entwickelt und sorgfältig getrocknet. Die Messungsergebnisse sind in Tab. 5 enthalten.

Tabelle 5.

Abstand Anode—Kathode cm	$\mathfrak{E}$ in Sauerstoff bei einer Stromstärke von 50 mA und einem Druck von $p = 0{,}77$ mm	$p = 1{,}91$ mm	$p = 3{,}46$ mm	$p = 5{,}13$ mm	$p = 9{,}77$ mm
1—2	[17,8 [1])]	11,0	15,5	17,0	30,0
2—4	7,13	12,8	15,0	16,0	29,5
4—6	7,50	12,3	15,5	14,0	27,3
6—8	8,88	11,8	15,0	14,5	32,0
8—9	10,5	11,0	12,5	15,0	32,5
$\mathfrak{E}_0$	7,00	11,8	15,3	18,0	31,0
$\mathfrak{E}_0/p$	9,10	6,18	4,42	3,51	3,17

Tabelle 5 zeigt, daß $\mathfrak{E}$ mit dem Elektrodenabstand teils etwas zu-, teils etwas abnimmt. Die Änderungen sind gering. Dagegen ist die Änderung von $\mathfrak{E}_0$ mit dem Druck sehr groß. Die Ursache ist die Erwärmung der Gasstrecke. Die Entladung bildete eine Lichtsäule. Bei den geringeren Drucken war diese so lichtschwach, daß sie kaum wahrnehmbar war; bei den hohen Drucken dagegen bildete sie einen einigermaßen scharf abgegrenzten rötlich violetten Zylinder mäßiger Helligkeit. Offenbar werden die Elektronen in Sauerstoff in merklichem Betrage durch Moleküle eingefangen. R. Holm [2]) hat darauf hingewiesen, daß durch dieses Kleben die Molisierung sehr begünstigt wird. Es muß infolgedessen die Spannung steigen, bis ebensoviel Ionen durch Elektronenstoß neu geschaffen werden, wie durch die Molisierung verschwinden. Deshalb leuchtet die Gasstrecke

[1]) Wert durch den Anodenfall vergrößert.
[2]) R. Holm, Phys. ZS. **19**, 548, 1918.

in Sauerstoff, auch wenn alle Wandstörungen fehlen. R. Holm baut auf dem Kleben der Elektronen seine bekannte Theorie der positiven Lichtsäule auf, indem er annimmt, daß alle Gase, außer den Edelgasen, mehr oder weniger klebrig sind. Nach den hier beschriebenen Versuchen kommt dagegen nur Sauerstoff und Wasserdampf eine merkliche, wenn auch immer noch sehr geringe Klebrigkeit zu.

Die folgende Berechnung möge ein Bild der Temperaturerhöhung in der Gasstrecke in diesem Fall geben. Bei einem Druck von 9,77 mm war der Durchmesser der Lichtsäule bei 50 mA Stromstärke 1,5 cm, der Spannungsverlust 30 Volt/cm, der Energieverlust für 1 cm Säulenlänge also 1,5 Watt. Diese Energie muß als Wärme durch die Oberfläche der Säule hindurchtreten. Zur überschläglichen Temperaturberechnung möge angenommen werden, daß die Wärme vollständig zur 10 cm entfernten Gefäßwand ströme und eine Wärmeabgabe an die Elektroden nicht stattfinde, eine Annahme, die um so mehr erfüllt ist, je weiter die Elektroden voneinander entfernt sind. Dann berechnet sich die Temperatur t_1 der Oberfläche der Lichtsäule nach der Formel

$$t_1 - t_2 = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}\, Q \cdot 10^7}{2\pi A}, \tag{3}$$

wo t_2 die Temperatur der Gefäßwände (20° C), Q die Wärmemenge in Wattsec, A die Wärmeleitfähigkeit bei der Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$ ist.

Wird für eine mittlere Temperatur von 520° $A = 6{,}03 \frac{\text{Wattsec}}{\text{cm}^0\,\text{sec}}$ [1]) angesetzt, so berechnet sich $t_1 - t_2$ zu 1026° C und t_1 zu 1046° C. Daraus berechnet sich die Temperatur in der Achse der Entladung nach der Gleichung [2])

$$t_0 - t_1 + \frac{10^7}{4\pi} \cdot \frac{Q}{A_m}, \tag{4}$$

wo A_m das der mittleren Temperatur zugehörige Wärmeleitvermögen ist. Die Rechnung ergibt $t_0 = 1166^0$ C. Die Überschlagrechnung erhebt keinen Anspruch auf Genauigkeit, sie soll nur zeigen, daß in Sauerstoff unter den gewählten Verhältnissen eine Temperatur von der Größenordnung 1000° C im Innern der Gasstrecke herrscht. Dadurch erklärt sich, daß $\mathfrak{E}_0/p$ sich mit dem Druck so sehr verändert.

Diese starke Änderung hat leider zur Folge, daß die Extrapolation auf den Druck Null einigermaßen unsicher wird. Trägt man die

[1]) Nach Landolt-Börnstein mit Hilfe der Sutherlandschen Formel berechnet.

[2]) Warburg, l. c.

Werte von $\mathfrak{E}_0/p$ der Tabelle 5 graphisch auf und verbindet sie durch eine Kurve, so wird diese gut durch die Gleichung

$$(p + 1{,}72)\ \mathfrak{E}_0/p = 22{,}5 \qquad (5)$$

dargestellt. Aus dieser Gleichung berechnet sich $\mathfrak{E}_0/p$ für $p = 0$ zu 13,1 Volt. Ich gebe also infolge dieser Unsicherheit der Extrapolation unter Vorbehalt für Sauerstoff den Wert $\sigma_g = 13{,}1$ Volt/cm, mm Hg, $g = 0{,}38$ Volt.

Bei dem der Temperaturberechnung zugrunde gelegten Beispiel war $\mathfrak{E}/p = 3{,}07$ Volt/cm, mm Hg. Berechnet man mit Hilfe dieses Wertes die Temperatur, die herrschen muß, damit der bei Zimmertemperatur gültige Wert 13,1 sich auf 3,07 vermindert, so ergibt sich t_0 (abs.) $= \frac{300 \cdot 13{,}1}{3{,}07} = 1280°$ abs. oder rund 1000° C. Es befinden sich also die aus der Wärmeleitung und aus der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Temperaturen im Einklang miteinander.

7. Wasserdampf: Wasserdampf ist dasjenige von allen untersuchten Gasen, das sich dem Extrem 2 am meisten nähert. Die Stoßverluste sind verhältnismäßig sehr groß. Die Elektronen werden offenbar hier noch stärker eingefangen als bei Sauerstoff. Wasserdampf ist das klebrigste der untersuchten Gase, infolgedessen ist auch die Ionisierung hier am größten. Die Entladung beginnt also beispielsweise bei 10 mm Druck 1,2 cm oberhalb der Kathode zu leuchten und zieht sich von da als schwach grünlich leuchtender Zylinder zur Anode, dessen Durchmesser etwa $^3/_4$ von dem Durchmesser des Glimmlichtes auf der Kathode beträgt. Einige Schichten sind in dieser Lichtsäule eben erkennbar angedeutet. Infolge der großen Stromdichte und des hohen Spannungsverlustes ergibt sich hier eine noch etwas höhere Temperatur in der Gasstrecke als beim Sauerstoff, die den Gradienten sehr stark erniedrigt. Die Versuche ergaben im einzelnen folgendes:

Tabelle 6.

Abstand Anode—Kathode cm	$\mathfrak{E}$ in Wasserdampf bei 50 mA Stromstärke und einem Druck von			
	$p = 1{,}55$ mm	$p = 2{,}74$ mm	$p = 5{,}31$ mm	$p = 11{,}32$ mm
0,5—1	—	—	—	75,0
1—2	33,0	42,5	60	66,0
2—3	26,5	35,5	48	50,0
3—5	25,8	67,5	35,8	43,5
5—7	24,5	57,5	27,8	43,5
7—9	24,5	57,0	26,0	43,0
$\mathfrak{E}_0$	43,4	54,8	77,0	85,0
$\mathfrak{E}_0/p$	28,0	20,0	14,5	7,5

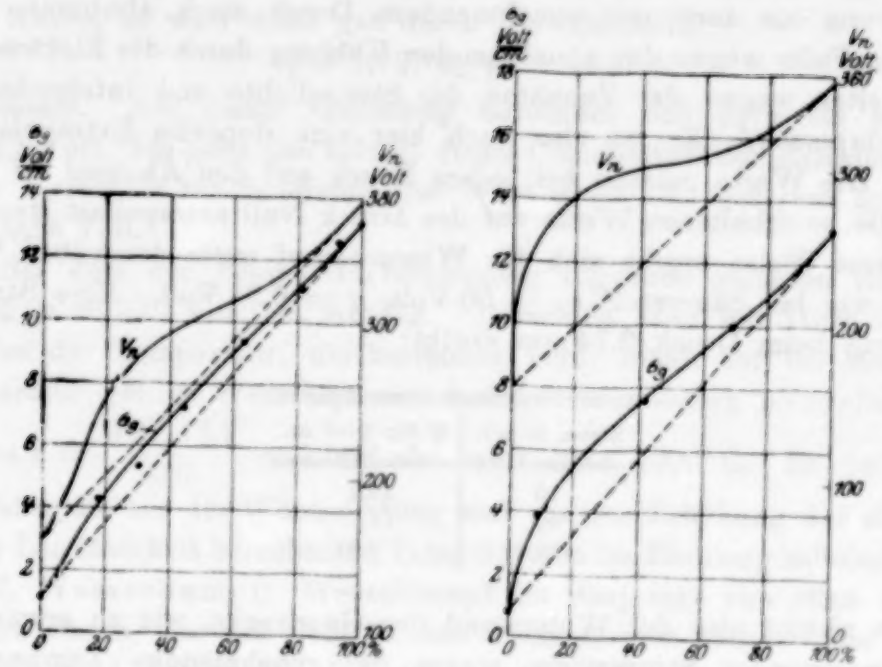
Die Tabelle 6 zeigt, daß $\mathfrak{E}$ sowohl mit zunehmender Elektrodenentfernung als auch mit zunehmendem Druck stark abnimmt. Im ersteren Falle wegen der abnehmenden Kühlung durch die Elektroden, im zweiten wegen der Zunahme der Stromdichte und infolgedessen der Temperatur. Es ist also auch hier eine doppelte Extrapolation nötig. Die Werte müssen bei jedem Druck auf den Abstand $4d$ und dann die so erhaltenen Werte auf den Druck Null extrapoliert werden. Auf diese Weise ergibt sich für Wasserdampf unter demselben Vorbehalt wie bei Sauerstoff $\sigma_g = 50$ Volt, $g = 0{,}93$ Volt. Eine Stromänderung beim Druck 2,74 mm ergibt:

Strom in mA	$\mathfrak{E}$ für 3—8 cm
10	12,1
50	11,7
100	9,87

Es nimmt also der Widerstand der Gasstrecke, wie zu erwarten, mit zunehmender Stromstärke wegen der zunehmenden Temperatur ab. Die Abnahme ist aber, wie eingangs auseinandergesetzt, verhältnismäßig gering, weil mit der Stromstärke auch der Querschnitt steigt, die Stromdichte also nahezu konstant bleibt.

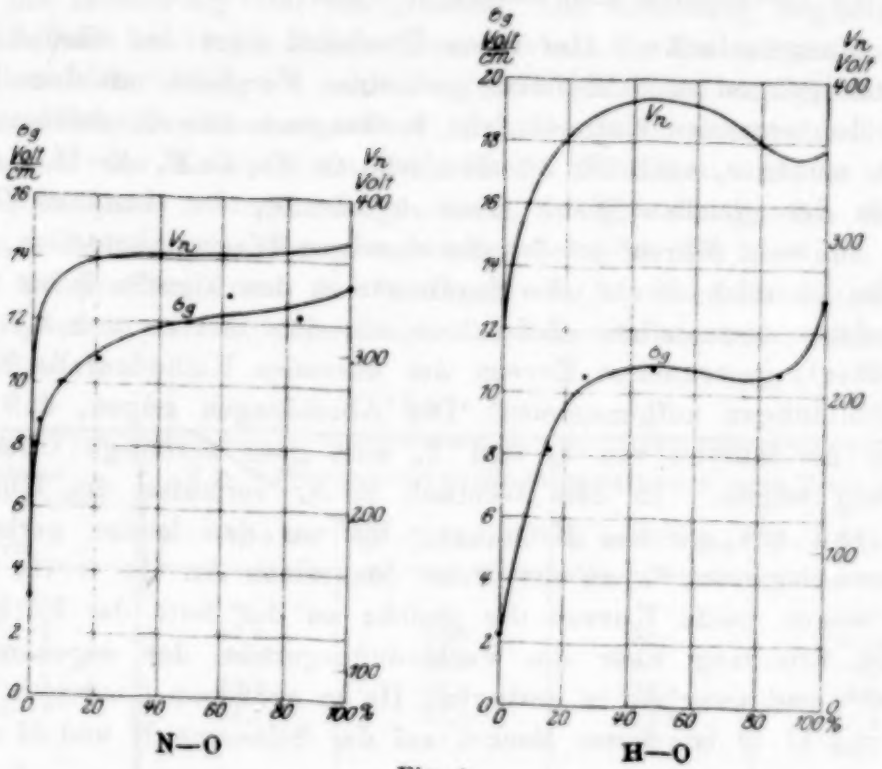
8. Gasgemische: Um einen Überblick über den Einfluß der Verunreinigungen zu bekommen, und einen Vergleich mit dem Verhalten des normalen Kathodenfalls in Gasgemischen durchführen zu können, wurde σ_g auch für die Gemische O–He, O–H, Ar–H, Ar–O, N–O in der gleichen Weise ermittelt wie für die einzelnen Gase. Da es zu weit führen würde, die einzelnen Werte mitzuteilen, beschränke ich mich darauf, die Ergebnisse in den Figuren 3 bis 5 in Kurvenform darzustellen. Zusammen mit den Kurven von σ_g sind die früher[1]) gewonnenen Kurven des normalen Kathodenfalls V_n in die Abbildungen aufgenommen. Die Abbildungen zeigen, daß die Formen der Kurven von σ_g und V_n eine ganz auffällige Übereinstimmung zeigen. In dem Gemisch H–Ar verlaufen die Kurven gleich und mit gleicher Krümmung bis auf den letzten geringen Wiederanstieg von V_n an der Seite des reinen Ar. In O–He und O–Ar zeigen beide Kurven die gleiche an der Seite der Edelgase liegende Erhebung über die Verbindungsgerade, den sogenannten „Buckel", und zwar Ar in geringem, He in größerem Umfange. Bei N–O und H–O ist dieser Buckel auf der Seite von N und H sehr

[1]) ZS. f. Elektrochem. **29**, 370, 1923.



Ar—O He—O

Fig. 3.



N—O H—O

Fig. 4.

stark ausgeprägt. Schon geringfügige Beimengungen von Sauerstoff treiben σ_g ganz ebenso in die Höhe wie V_n.

In einer früheren Veröffentlichung[1]) glaube ich nachgewiesen zu haben, daß die Ursache dieser Buckel in den Kurven von V_n die Beseitigung der Kationen durch Bildung chemischer Verbindungen zwischen ihnen und der anderen Gaskomponente ist, daß also beispielsweise die starke Erhöhung des normalen Kathodenfalls des Stickstoffs durch geringe Sauerstoffmengen dadurch hervorgerufen wird, daß die Stickstoffionen, nachdem sie durch ihre Ladung eine stark erhöhte chemische Aktivität erlangt haben, sich mit den Sauerstoffatomen verbinden und im Anschluß daran für die Stromleitung ausscheiden. Da sich nun dieser Buckel auch in O–He und O–Ar-Gemischen zeigt, ergab sich, daß sich bei der Glimmentladung auch Additionsverbindungen von Helium und Sauerstoff, sowie von Argon und Sauerstoff bilden müssen, die allerdings sehr instabil sind und sehr schnell wieder zerfallen.

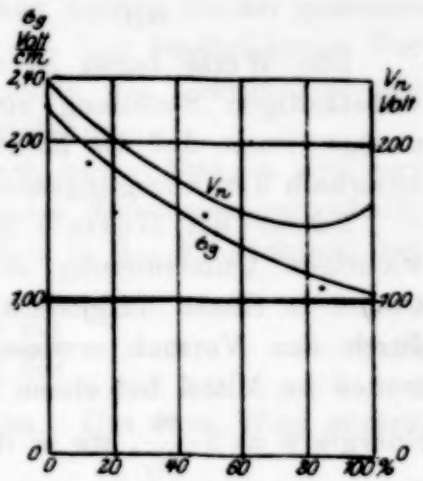


Fig. 5.

Man hat gelegentlich wohl versucht[2]), die außerordentlich große Abhängigkeit des normalen Kathodenfalls des Stickstoffs und Wasserstoffs von Verunreinigungen durch Sauerstoff und die ähnlichen Erscheinungen in der Lichtsäule durch die Annahme zu erklären, daß die Elektronen beim Stoß gegen Sauerstoffmoleküle ihre Energie verlieren. Diese Annahme ist verfehlt. Wäre sie richtig, so müßten der Kathodenfall und der Spannungsverlust in reinem Sauerstoff außerordentlich hoch sein, was durchaus nicht der Fall ist.

Die von mir gegebene Erklärung der Erhöhung von V_n in Gasgemischen durch chemische Vorgänge verlangt, daß σ_g in ganz ähnlicher Weise beeinflußt wird wie V_n. Denn sobald in der Gasstrecke durch chemische Vorgänge Kationen und Elektronen beseitigt werden, muß σ_g ebenfalls beträchtlich steigen. Daß die in den Figuren 3 bis 5 wiedergegebenen Kurven von σ_g durchaus den

---

[1]) ZS. f. Phys. **21**, 50, 1924.
[2]) Z. B. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917.

gleichen Verlauf zeigen wie die Kurven von V_a, stützt also die in der angegebenen Arbeit entwickelte Anschauung.

9. Berechnung der Elektronengeschwindigkeit und des Dissoziationsgrades: Die Zusammenstellung der für die verschiedenen Gase ermittelten Werte von σ_g und g ergibt folgendes:

Tabelle 7.

Gas	σ_g V/cm	g V
Ar	1,04	0,030 5
He	0,80	0,066
Ne	0,493	0,027 7
N	3,25	0,088
H	2,23	0,115
O	13,1	0,38
H_2O	50,0	0,93

Die Werte legen es nahe, etwas näher auf die Theorie der selbständigen Strömung einzugehen. Franck und Hertz[1]) haben nachgewiesen, daß die Elektronen mit den Atomen einatomiger Gase unterhalb der Anregungsspannung rein elastisch zusammenstoßen.

Ferner hat Hertz[2]) in einer für die vorliegende Arbeit sehr wichtigen Untersuchung die Formeln für die Strömung der Elektronen in Gasen aufgestellt und wenigstens für He ihre Richtigkeit durch den Versuch erwiesen. Nach Hertz ist der von den Elektronen im Mittel bei einem Zusammenstoß abgegebene Bruchteil ihrer Energie $\alpha = 2 \cdot \frac{m}{m_1}$, wo m die Masse des Elektrons und m_1 die Masse des vor dem Stoß als ruhend angenommenen Atoms ist. Setzt man $m = 8{,}98 \cdot 10^{-28}\,g$ und $m_1 = 1{,}65 \cdot M \cdot 10^{-24}\,g$ (M = Atomgewicht), so wird

$$\alpha = \frac{1{,}088 \cdot 10^{-3}}{M}. \tag{6}$$

Berücksichtigt man die Wärmebewegung der Atome, so wird nach K. T. Compton[3])

$$\alpha = 2 \cdot \frac{m}{m_1} \cdot \left(1 - \frac{\mathfrak{Q}}{U}\right), \tag{7}$$

wo $\mathfrak{Q}$ die mittlere kinetische Energie der Atome und U die der Elektronen ist.

Bei den Berechnungen der mitgeteilten Versuche ergab sich, daß $\left(1 - \frac{\mathfrak{Q}}{U}\right)$ zwischen 0,98 und 1 lag. Es wurde deshalb mit der

[1]) Franck und Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 213, 1916.
[2]) l. c.
[3]) K. T. Compton, Phys. Rev. 21, 717, 1923.

einfachen Formel (6) gerechnet. Es ergibt sich dann für den rein elastischen Stoßverlust:

Gas	$10^4\,\alpha$
He	2,72
Ne	0,539
Ar	0,273
N_2	0,389
H_2	5,4
O_2	0,314
H_2O	0,604

Diese Verluste sind so gering, daß man sie bei einer nicht all zu großen Zahl von Zusammenstößen vernachlässigen und annehmen kann, daß das Elektron in denjenigen Gasen, in denen die Stöße rein elastisch sind, diejenige Geschwindigkeit besitzt, die der gesamten durchlaufenen Spannung entspricht. Bei den hier beschriebenen Versuchen handelt es sich jedoch um tausende von Zusammenstößen beim Fortschreiten um 1 cm in der Feldrichtung.

In diesem Falle stellt sich bereits nach kurzer Strecke eine konstante, der Feldstärke proportionale mittlere Elektronengeschwindigkeit v und Fortschreitungsgeschwindigkeit u in der Feldrichtung her. Nun ist

$$u = \frac{\gamma\lambda}{v} = \frac{e\mathfrak{E}}{m}\cdot\frac{\lambda}{v}\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \tag{8}$$

wenn $\gamma = \frac{e\mathfrak{E}}{m}$ die Feldbeschleunigung ist. Um 1 cm Weg zurückzulegen, braucht das Elektron eine Zeit $t = \frac{1}{u}$ sec. Da seine ungeordnete Geschwindigkeit v ist, so legt es in dieser Zeit den Weg

$$l = v.t = \frac{v^2}{\frac{e}{m}\mathfrak{E}\lambda}\ \text{cm} \tag{9}$$

zurück. Wird dieser Weg durch die mittlere freie Weglänge geteilt, so ergibt sich die Anzahl Zusammenstöße, die das Elektron erleidet, wenn es 1 cm in der Feldrichtung zurücklegt. Demnach ist

$$N = \frac{v^2}{\frac{e}{m}\cdot\mathfrak{E}\cdot\lambda^2}. \tag{10}$$

Die kinetische Energie des Elektrons ist $\frac{1}{2}m.v^2$. Von dieser Energie verliert es bei jedem Stoß den Bruchteil α. Die gleiche Energie muß es im Mittel zwischen zwei Zusammenstößen durch die

Feldbeschleunigung wieder gewinnen, da v konstant bleiben soll. Also wird

$$\frac{1}{2} m . v^2 . \alpha = \frac{e . \mathfrak{E}}{N} .$$

Dieses gibt umgeformt

$$v = \sqrt{\frac{2e . \mathfrak{E}}{m . N . \alpha}} .$$

Wird N aus Gleichung (10) eingesetzt, so ergibt sich

$$v = \sqrt{\frac{e}{m}} \mathfrak{E} . \lambda \sqrt{\frac{2}{\alpha}} . \tag{11}$$

Je größer v im Vergleich zu u wird, um so größer wird die seitliche Diffusion der Elektronen zu den Wänden. Der Quotient v/u kann also als Maß dieser Diffusion angesehen werden. Aus Gleichung (8) und (11) ergibt sich

$$\frac{v}{u} = \sqrt{\frac{2}{\alpha}} = \sqrt{\frac{m_1}{m}} . \tag{12}$$

Die seitliche Diffusion ist also nur von α, nicht von der Feldstärke abhängig.

Die Berechnung von u und v selbst ist ohne weiteres nur bei den einatomigen Gasen möglich, weil nur bei diesen außer den rein elastischen Stoßverlusten keine weiteren Verluste vorkommen. Die Rechnungen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Zusammenstellung zeigt, daß die wirkliche Geschwindigkeit der Elektronen in He 86 mal, in Ne 193 mal und in Ar 271 mal so groß ist, als die Fortschreitungsgeschwindigkeit in der Richtung der Feldlinien, ferner daß das

Tabelle 8. Edelgase.

	He	Ne	Ar
$\mathfrak{E}$	0,80 Volt/cm	0,493 Volt/cm	1,04 Volt/cm
λ	$7{,}95 . 10^{-2}$ cm	$5{,}51 . 10^{-2}$ cm	$2{,}93 . 10^{-2}$ cm
α	$2{,}72 . 10^{-4}$	$0{,}539 . 10^{-4}$	$0{,}273 . 10^{-4}$
$\frac{v}{u} = \sqrt{\frac{2}{\alpha}}$	85,8	192,8	271
v	$9{,}82 . 10^7$ cm/sec	$9{,}62 . 10^7$ cm/sec	$12{,}09 . 10^7$ cm/sec
V	2,72 Volt	2,62 Volt	4,13 Volt
u	$1{,}143 . 10^6$ cm/sec	$0{,}499 . 10^6$ cm/sec	$0{,}447 . 10^6$ cm/sec
U	$1{,}48 . 10^6$ cm²/sec, Volt	$1{,}012 . 10^6$ cm²/sec, Volt	$0{,}430 . 10^6$ cm²/sec, Volt
$\frac{V}{V_i} 100$ . .	10,7 Proz.	15,7 Proz.	26,7 Proz.
j_n	$1{,}19 . 10^{-5}$ Amp./cm²	$2{,}00 . 10^{-5}$ Amp./cm²	$15{,}5 . 10^{-5}$ Amp./cm²
η_{max} . . .	$2{,}02 . 10^{-9}$	$7{,}78 . 10^{-9}$	$6{,}74 . 10^{-8}$
N	1075	3500	9270

Elektron in He 1075, in Ne 3500 und in Ar 9270 Zusammenstöße erleidet, wenn es 1 cm in der Feldrichtung fortschreitet, endlich, daß das Elektron in He eine Endgeschwindigkeit von 2,72 V oder 10,7 Proz., in Ne 2,62 V oder 15,7 Proz., in Ar 4,13 V oder 26,7 Proz. der Ionisierungsspannung erreicht.

Bei so geringen Geschwindigkeiten kann nach der statistischen Geschwindigkeitsverteilung nur ein ganz außerordentlich geringer Bruchteil der Elektronen die zum Ionisieren erforderliche Geschwindigkeit erlangen. Die Molisierung in der Gasstrecke muß ganz außerordentlich gering sein. Das wird ohne weiteres verständlich, wenn der Dissoziationsgrad berechnet wird. Diese Berechnung ist in Tabelle 8 mit Hilfe der im Kathodenlicht herrschenden Stromdichte durchgeführt. Sie ergibt einen maximalen Dissoziationsgrad, weil die Stromdichte nach der Anode zu abnimmt. Dieser ist außerdem noch etwas zu groß, weil angenommen ist, daß der von den Kationen transportierte Teil des Stromes zu vernachlässigen ist. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß er bei Helium etwa 10 Proz. des gesamten Stromes, bei den übrigen Gasen weniger ausmacht. Der wirkliche Dissoziationsgrad nimmt nach der Anode zu um so mehr ab, je mehr sich die Entladung durch die seitliche Elektronendiffusion räumlich ausbreitet. Der mittlere Dissoziationsgrad beim größten angewandten Elektrodenabstand ist schätzungsweise $^1/_2$ bis $^1/_4$ des in der Tabelle 8 berechneten. Dieser ist für He $2{,}0 \cdot 10^{-9}$, für Ne $7{,}8 \cdot 10^{-9}$, für Ar $67 \cdot 10^{-9}$. Es dürfte einleuchten, daß bei derartigen geringen Dissoziationsgraden die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens von Elektron und Kation verschwindend gering ist. Dabei nimmt der Dissoziationsgrad von He über Ne nach Ar zu, also auch die Wahrscheinlichkeit der Molisierung und infolgedessen V/V_i wie Tabelle 8 zeigt. Als Beweglichkeit der Elektronen ergeben sich nach Tabelle 8 $1{,}43 \cdot 10^6$ cm²/Volt, sec für He, $1{,}012 \cdot 10^6$ cm²/Volt, sec für Neon und $0{,}447 \cdot 10^6$ cm²/Volt, sec für Ar. Auf Atmosphärendruck umgerechnet ergibt das 1880, 1330 und 589 cm²/Volt, sec. Die unmittelbare Messung der Beweglichkeit der negativen Ionen bei Atmosphärendruck hat 6,31 cm²/Volt, sec in He und 1,70 cm²/Volt, sec in Ar ergeben, wenn die Gase schwach verunreinigt waren. Wurden sie bis auf das äußerste gereinigt, so ergab sich in He 500, in Ar 206,3 [1]).

Hiernach ist der Einfluß von Verunreinigungen auf die Beweglichkeit außerordentlich groß, während bei meinen Messungen erstens der Einfluß von Verunreinigungen bei He und Ar gering ist und

---

[1]) Franck, Jahrb. Rad. u. Elektr. 9, 325, 1912.

zweitens sich auch ohne äußerste Reinigung Werte ergaben, die noch höher liegen als die in äußerst reinen Gasen von Franck und Gehlhoff gemessenen. Der hierein liegende Widerspruch ist jedoch nur scheinbar. Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, wirken auf doppelte Weise. Erstens auf die positiven Ionen, indem sie mit ihnen Verbindungen eingehen, zweitens auf die Elektronen, indem sie sie anlagern, so daß schwere Molionen entstehen. Diese zweite Störung kommt hier in Frage. Sie ist in hohem Maße von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängig. Bei Geschwindigkeiten von mehr als einigen Volt kommen anscheinend Elektronenanlagerungen an Sauerstoff überhaupt nicht mehr vor, während bei Geschwindigkeiten von wesentlich unter 1 Volt nahezu alle Elektronen eingefangen werden. Die Methoden der Beweglichkeitsmessungen operieren mit geringen Ionengeschwindigkeiten und verwenden außerdem Wechselstrom, bei dem die Feldstärke und damit auch die Geschwindigkeit der Ionen in jeder Periode zweimal Null wird. Infolgedessen muß bei diesen Methoden der Einfluß der Verunreinigung durch Sauerstoff außerordentlich groß werden; bei meinen Versuchen dagegen hatten die Elektronen Geschwindigkeiten von mehreren Volt, so daß die Wirkung von Sauerstoffverunreinigungen auf die Elektronen nicht vorhanden war. Ich möchte deshalb die Vermutung äußern, daß auch in den von Franck und Gehlhoff verwandten, äußerst reinen Gasen He und Ar die Verunreinigungen noch nicht so gering waren, daß bei den von ihnen angewandten Methoden ihr Einfluß verschwand und daß beide Forscher noch größere, meinen Werten sich nähernde Zahlen erhalten hätten, wenn es ihnen gelungen wäre, auch noch die letzten Spuren von Verunreinigungen zu beseitigen, worauf es bei meinen Versuchen nicht so ankam.

Bei 18,2 mm Druck und einem Elektrodenabstand von 8 bis 9 cm ist in Ar $\frac{\mathfrak{E}}{p} = 4{,}5$ Volt/cm, mmHg. Aus diesem Wert berechnet sich bei rein elastischem Stoß nach Gleichung (11) $V = 16{,}1$ Volt. Dieser Wert liegt über der Ionisierungsspannung von 15,5 Volt des Ar. Infolgedessen muß kräftige Ionisierung und auch Leuchten vorhanden sein. Das war, wie angegeben, in der Tat der Fall. Die Rechnung stimmt also auch hier mit den Versuchsergebnissen überein.

Werden diese Rechnungen nun ohne weiteres auf N_2, H_2, O_2, H_2O übertragen, ohne zu berücksichtigen, daß bei diesen Gasen zu den rein elastischen Stoßverlusten noch Verluste durch unelastische Stöße hinzukommen, so ergibt sich Tabelle 9. Von den Zahlen dieser Tabelle sind nur die für Wasserstoff und Stickstoff mit den für Edel-

gase berechneten Zahlen einigermaßen im Einklang, wenn vielleicht auch V/V_i schon reichlich hoch erscheint. Dagegen liegt V/V_i für Sauerstoff und Wasserdampf viel zu hoch.

Tabelle 9.

Mehratomige Gase ohne Berücksichtigung der nichtelastischen Verluste.

	N_2	H_2	O_2	H_2O
$\mathfrak{E}$	3,25 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	2,23 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	13,1 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	50,0 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
λ	$2{,}71 \cdot 10^{-2}$ cm	$5{,}17 \cdot 10^{-2}$ cm	$2{,}90 \cdot 10^{-2}$ cm	$1{,}86 \cdot 10^{-2}$ cm
α	$0{,}389 \cdot 10^{-4}$	$5{,}40 \cdot 10^{-4}$	$0{,}340 \cdot 10^{-4}$	$0{,}604 \cdot 10^{-4}$
$\frac{v}{u} = \sqrt{\frac{2}{\alpha}}$	227	60,9	243	182
v	$1{,}88 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$1{,}114 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$4{,}04 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$5{,}41 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$
V	10,0 Volt	3,51 Volt	46,1 Volt	84,6 Volt
u	$8{,}32 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$18{,}3 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$16{,}63 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$29{,}7 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$
$\frac{V}{V_i}$ 100 . .	58,8 Proz.	20,4 Proz.	329 Proz.	$>$ 100 Proz.
j_n	$42{,}3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	$9{,}96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	$60{,}6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	$19{,}0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
η_{max} . . .	$9{,}88 \cdot 10^{-8}$	$1{,}06 \cdot 10^{-8}$	$7{,}08 \cdot 10^{-8}$	$1{,}24 \cdot 10^{-8}$
N	8380	1176	8400	9570

Macht man nun, um einen Anhalt über die wahrscheinlichen, gesamten Stoßverluste zu gewinnen, die Annahme, daß die durch die Dissoziationsverhältnisse bedingte Endgeschwindigkeit V in Wasserstoff denselben Bruchteil der Ionisierungsgeschwindigkeit ausmacht wie in He und in Stickstoff denselben wie in Ar, da Wasserstoff und

Tabelle 10.

	N_2	H_2
α_1	$2{,}25 \cdot 10^{-4}$	$19{,}6 \cdot 10^{-4}$
$\frac{v}{u} = \sqrt{\frac{2}{\alpha}}$ . .	94,2	31,9
v	$12{,}1 \cdot 10^7$ cm/sec	$8{,}07 \cdot 10^7$ cm/sec
V	4,14 Volt	1,84 Volt
u	$12{,}85 \cdot 10^5$ cm/sec	$25{,}3 \cdot 10^5$ cm/sec
$\frac{V}{V_i}$ 100	26,7 Proz.	10,7 Proz. (Annahme)
U	$0{,}396 \cdot 10^6$ cm²/sec, Volt	$1{,}135 \cdot 10^6$ cm²/sec, Volt
j_n	$42{,}3 \cdot 10^{-5}$ Amp./cm²	$9{,}96 \cdot 10^{-5}$ Amp./cm²
η_{max}	$6{,}39 \cdot 10^{-8}$	$7{,}64 \cdot 10^{-9}$
N	3470	618

Stickstoff diesen beiden Gasen am ähnlichsten sind, so ergibt sich $V_H = 1{,}84$ Volt, $V_N = 4{,}14$ Volt. Berechnet man mit diesen Werten rückwärts α und die übrigen Zahlen, so ergibt sich Tabelle 10.

In der angegebenen Arbeit leitet Hertz größenordnungsmäßig aus seinen Versuchen für Wasserstoff $\alpha_1 = 6 \cdot 10^{-2}$ ab. Damit würde sich $V = 0{,}222$ Volt oder 1,9 Proz. der Ionisierungsspannung berechnen. Ein derartiger Wert dürfte völlig außer Frage stehen. Der Stoßverlust von $6 \cdot 10^{-2}$ scheint auch größenordnungsmäßig zu groß zu sein. Vielmehr dürfte aus den vorstehenden Rechnungen folgen, daß die Stoßverluste in H und N zwar etwas höher sind als die dem rein elastischen Stoß entsprechenden, daß sie aber immer noch sehr geringe Werte haben, so daß die Elektronen auch hier imstande sind, über sehr viel Stöße hin ihre Energie anzusammeln.

Anders verhält es sich bei Sauerstoff und Wasserdampf. In beiden Gasen leuchtet die Entladungsstrecke mehr oder weniger. V ist also der Anregungsspannung vergleichbar. In beiden Gasen findet offenbar durch die schnelleren Elektronen auch eine merkliche Ionisierung statt. Wird, um einen Überblick zu gewinnen, für O und H_2O (für H_2O ist Va nicht bekannt) $V = 7$ Volt eingesetzt, so ergeben sich die Zahlen der Tabelle 11.

Tabelle 11.

	O_2	H_2O
α_1	$1{,}467 \cdot 10^{-3}$	$8{,}82 \cdot 10^{-3}$
$\frac{v}{u} = \sqrt{\frac{2}{\alpha}}$ . .	36,9	15,07
v	$1{,}575 \cdot 10^8$ cm/sec	$1{,}575 \cdot 10^8$ cm/sec
V	7,00 Volt	7,00 Volt (Annahme)
u	$42{,}7 \cdot 10^5$ cm/sec	$104{,}3 \cdot 10^5$ cm/sec
U	$0{,}326 \cdot 10^6$ cm²/sec, Volt	0,209 cm²/sec, Volt
η_{max}	$2{,}76 \cdot 10^{-6}$	$3{,}54 \cdot 10^{-9}$
N	1273	810

Es erreichen also selbst bei Wasserdampf die Stoßverluste im Mittel noch nicht 1 Proz. der Energie der Elektronen. Diese Verluste sind anscheinend — wenigstens zum Teil — nicht Stoßverluste im gewöhnlichen Sinne, sondern sie entstehen dadurch, daß langsamere Elektronen gelegentlich von den Sauerstoffmolekülen eingefangen werden und im Anschluß daran der Molisierung verfallen, so daß eine erhöhte Ionisierung nötig wird. Hierzu kommt noch eine eigentümliche Wandwirkung auch ohne Gefäßwände. Es war gezeigt worden, daß in der Entladungsstrecke in Sauerstoff und Wasserdampf Temperaturen von der Größenordnung 1000° C herrschen. Dadurch wird

die freie Weglänge der Elektronen sehr vergrößert und das Kleben sehr verringert. Sobald die Elektronen jedoch durch seitliche Diffusion aus der erhitzten Bahn geraten, gelangen sie in ein Gas sehr viel größerer Dichte. Sie bleiben in diesem gewissermaßen stecken, werden eingefangen und molisiert. Der die Entladungsstrecke umgebende, kältere Gasmantel wirkt also ähnlich, wenn auch nicht so schroff, wie eine Gefäßwand.

Es hat bisher wohl die Anschauung bestanden, daß die Stoßverluste in O und H_2O sehr viel größer seien als die eben angegebenen und mehrere Prozent der Elektronenenergie betrügen. Die Hauptstütze fand diese Anschauung darin, daß schon der Zusatz äußerst geringer Mengen von Sauerstoff oder Wasserdampf zu Wasserstoff oder Stickstoff sowohl deren normalen Kathodenfall als auch den Spannungsverlust in der positiven Lichtsäule so sehr in die Höhe trieben. Um das erklären zu können, mußte man annehmen, daß die Sauerstoffmoleküle die Elektronen weitgehend wegfangen. Gegen diese Auffassung spricht bereits, daß der Zusatz geringer Sauerstoffmengen zu Edelgasen von sehr viel geringerer Wirkung ist als bei Wasserstoff und Stickstoff. In dem Abschnitt über Gasgemische glaube ich hinreichend gezeigt zu haben, daß die wahre Ursache dieses starken Einflusses nicht eine Addition von Elektronen seitens des Sauerstoffs, sondern eine solche durch Sauerstoffverbindungen ist.

Die im vorstehenden ermittelten Werte σ_g bilden die Grundlage der Erscheinung der selbständigen Strömung in den Gasen. Die in Glasröhren beobachteten Entladungserscheinungen auf dieser Grundlage aufzubauen, liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit und dürfte nicht leicht sein, weil viele sich gegenseitig beeinflussende Parameter wie Rohrdurchmesser, Temperaturerhöhung der Gasstrecke, Spannungsverlust in der Gasstrecke, freie Weglänge, seitliche Elektronendiffusion ins Spiel kommen. Nur auf einige Punkte möge noch hingewiesen werden. Es war gezeigt worden, daß bei der störungsfreien Entladung infolge des außerordentlich geringen Dissoziationsgrades die Molisierung in der Gasstrecke außerordentlich gering ist, so daß sie vernachlässigt werden kann. Es liegt keinerlei Grund für die Annahme vor, daß das in einer Entladung in einem röhrenförmigen Gefäße mit Lichtsäule anders ist. Da aber an den Rohrwänden größere Mengen von Ionen durch Molisierung verschwinden, müssen in der Lichtsäule die gleichen Mengen durch Ionisierung geschaffen werden. Die Glimmentladung in einem Rohr zerfällt also in zwei getrennte Gebiete, in das Innere, den Gasraum, in dem eine starke Ionisierung aber keine merkliche Molisierung, und in die Gefäßwände, an denen

eine starke Molisierung aber keine Ionisierung stattfindet. Es wird also ein räumliches Elektronenquellengebiet von einem flächenhaften Elektronensenkengebiet umhüllt. Infolgedessen strömen die Elektronen und Kationen im Durchschnitt nicht so, wie in der linken Hälfte der Fig. 6 angegeben, sondern so, wie es die rechte Hälfte zeigt, und von einer durchgehenden Elektronenströmung kann um so weniger die Rede sein, je enger das Rohr ist. Die für die Theorie unangenehmste Folge dieses Vorganges ist, daß die zur Ionisierung an das Gas abgegebene Energie nicht durch die Wärmeleitung, sondern durch Ionenwanderung an die Gefäßwand gelangt und sich erst an dieser in Wärme verwandelt. Infolgedessen ergibt die Berechnung der Temperatur des Gases in solchen Röhren nach dem Vorgange von Warburg zu hohe Werte, während die Temperaturmessung mit Sonden Werte ergibt, die unter Umständen selbst der Größenordnung nach zu niedrig sind. Es fehlt also die für die Berechnung der Vorgänge in Röhren unerläßliche Kenntnis der Temperatur.

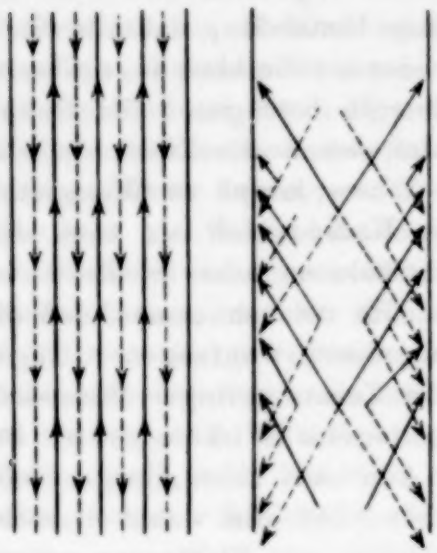


Fig. 6.

Endlich sei ein Hinweis auf die Aussichten der Beleuchtung mit Hilfe der Glimmentladung gestattet. Wie gezeigt worden ist, ist bei einer störungsfreien Entladung der Spannungsverlust in der Gasstrecke außerordentlich gering und die Entladung lichtlos. Das Problem für die Beleuchtungstechnik lautet also: Durch welche Mittel läßt sich eine große Energie auf das Gas übertragen, die als Licht wieder abgegeben wird? Die Antwort lautet: Energie kann der Gasstrecke nur dadurch aufgezwungen werden, daß ihr durch Gefäßwände oder irgendwelche andere in die Gasstrecke gebrachte feste Körper Ladungen und damit Energie entzogen wird. Die zur Ionisierung verbrauchte Energie geht infolgedessen für die Beleuchtung fast völlig verloren; nur die gleichzeitig für Anregung verbrauchte Energie läßt sich, soweit sie als sichtbare Strahlung erscheint, als Licht wiedergewinnen. Es erscheint infolgedessen ausgeschlossen, den größeren Teil der einer Glimmentladung zugeführten Energie in Licht zu verwandeln, selbst wenn die gesamte Strahlung sichtbare Lichtstrahlung sein sollte.

Zusammenstellung.

1. Bei der selbständigen Glimmentladung in Gasen wird von den beiden Elektroden genau diejenige Ionenmenge geliefert, deren der Strom bedarf, wobei den von der Kathode gelieferten Elektronen vorwiegend die Aufgabe des Stromtransportes zufällt, während es den von der Anode gelieferten Kationen obliegt, die von den Elektronen erzeugte Raumladung auf den geringen Betrag herabzusetzen, der den Elektronen und den Kationen das zu ihrer Wanderung nötige Spannungsgefälle liefert. Werden die Gefäßwände so weit entfernt, daß sie dieses Gefälle nicht mehr beeinflussen, so wird es zu einer für das in Frage stehende Gas charakteristischen, von äußeren Bedingungen unabhängigen Größe. Diese Größe wird „Normalgradient" σ_g des Gases genannt.

2. Bei der Messung von σ_g müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

a) Planparallele Elektroden größerer Ausdehnung;

b) Wände so weit entfernt, daß sie ohne Einfluß sind;

c) Messungen so variiert, daß sich auf die Temperaturerhöhung Null in der Gasstrecke extrapolieren läßt;

d) Kathode auf konstanter Temperatur.

3. σ_g wurde für die Gase He, Ne, Ar, H_2, N_2, O_2, H_2O gemessen. σ_g ist am kleinsten in Ne (0,493 Volt/cm, mmHg bei 1 mm Druck und 27° C), am größten in H_2O (50 Volt/cm, mmHg). Der Wegläugengradient g beträgt in Ne 0,0277 Volt und in H_2O 0,93 Volt.

4. Die Untersuchung der Gasgemische O–He, O–H, Ar–H, Ar–O, N–O ergibt, daß die Formen der Kurven von σ_g und des normalen Kathodenfalles eine ganz auffällige Übereinstimmung zeigen, so daß für beide die gleiche Erklärung gelten muß.

5. Die Berechnung der Elektronengeschwindigkeiten und des Dissoziationsgrades mit Hilfe der von G. Hertz abgeleiteten Formeln ergibt:

a) Die Stoßverluste sind in H und N zwar deutlich größer als dem rein elastischen Stoß entspricht, aber immer noch sehr gering. Erst in H_2O erreichen sie etwa 1 Proz. der Elektronenenergie.

b) Die Beweglichkeit der Elektronen ist, auf Atmosphärendruck umgerechnet, in He 1880, in Ne 1330, in Ar 590 cm^2/Voltsec. (Die Beweglichkeit der Molionen in Luft von Atmospbärendruck beträgt rund 1,5 cm^2/Voltsec, die elektrolytischer Ionen 0,0006 cm^2/Voltsec.)

c) Die Dissoziationsgrade sind von der Größenordnung 10^{-8}.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten guter Leiter.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag.)

(Eingegangen am 15. Januar 1924.)

§ 1. Während zur Bestimmung der DEK von Isolatoren in neuerer Zeit eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden ist, welche die Messung dieser Größe mit sehr großer Genauigkeit gestatten, ist die Bestimmung der DEK von Leitern nach wie vor mit großen Schwierigkeiten verbunden. Da nämlich letzten Endes fast alle diese Methoden auf die Bestimmung der Kapazität eines mit dem Dielektrikum gefüllten Kondensators hinauslaufen, ist die Bestimmung der statischen DEK von Leitern unmöglich, da ein mit dem Leiter gefüllter Kondensator sich entlädt. Man wendet deshalb gewöhnlich den Kunstgriff an, anstatt mit konstanten Ladungen, mit rasch wechselnden Ladungen zu operieren, deren Frequenz so groß ist, daß der Kondensator während einer Periode nur einen kleinen Bruchteil seiner Ladung verliert. Diese Methode hat zwei gewichtige Nachteile. Erstens ist die „Dielektrizitätskonstante“ ja im allgemeinen keine Konstante, sondern eine Funktion der Schwingungszahl des verwendeten Feldes, und es ist daher im allgemeinen durchaus nicht gleichgültig, mit welcher Wellenlänge die DEK gemessen wird. Sehr viele Diskrepanzen in den DEK-Messungen verschiedener Forscher sind auf die Verwendung verschiedener Schwingungszahlen bei der Messung zurückzuführen. Es ist daher, um der Messung einen physikalischen Sinn zu geben, zunächst notwendig, die DEK bei bestimmter Wellenlänge zu untersuchen; will man aber tiefer in den Mechanismus der Erscheinung eindringen, so muß man die Forderung stellen, bei jeder beliebigen Schwingungszahl arbeiten zu können und die „Dispersionskurve“ der betrachteten Substanzen im Gebiete der langen Wellen aufzunehmen. Je leitfähiger nun aber eine Substanz ist, mit desto größerer Schwingungszahl muß man arbeiten, um noch eine Messung der DEK vornehmen zu können, wie aus dem Obigen hervorgeht. Man ist also zweitens bei Leitern an eine untere Grenze der

Schwingungszahl gebunden, speziell die Bestimmung der statischen DEK ist ausgeschlossen. Diese untere Grenze liegt nun bei Leitfähigkeiten von der Größenordnung der Leitfähigkeit des gewöhnlich destillierten Wassers bei etwa einer Million Schwingungen pro Sekunde [Nernst [1])], und um die DEK verdünnter Elektrolytlösungen zu bestimmen, muß man nach Drude [2]) bis zu Wellen von der Größenordnung von einem halben Meter herabgehen. Noch viel ungünstiger werden die Verhältnisse für starke Elektrolytlösungen, die man derzeit mit den zur Verfügung stehenden Mitteln überhaupt nicht mehr messen kann, geschweige denn für metallische Leiter. Gerade die DEK von Elektrolyten bieten aber viel des Interessanten, und ebenso wäre es im Hinblick auf die Zusammenhänge zwischen elektrischen und optischen Konstanten, die aus der Maxwellschen und aus der Elektronentheorie zu erwarten sind, von großem Interesse, die DEK der Metalle messen zu können.

Im folgenden beschreibe ich eine Methode, die geeignet ist, die DEK von flüssigen Leitern beliebig großer Leitfähigkeit und bei beliebiger Frequenz zu bestimmen. Messungen nach dieser Methode habe ich aus äußeren Gründen bisher noch nicht anstellen können, sie sollen aber in der nächsten Zeit ausgeführt werden.

§ 2. In ein flüssiges Dielektrikum von der DEK ε_0 und der Leitfähigkeit σ_0 wird ein Rotationsellipsoid aus einer anderen Substanz von der DEK ε und der Leitfähigkeit σ an einem dünnen Faden derart eingehängt, daß die Rotationsachse a des Ellipsoids horizontal steht. Die zweite Achse habe die Länge b.

Wir erzeugen in dem Dielektrikum zwischen zwei Platten, deren Abstand klein ist im Verhältnis zu ihrer Ausdehnung, ein elektrisches Feld, das bei Abwesenheit des eingehängten Körpers homogen wäre und überall die gleiche Feldstärke vom Betrag E hätte. Die Kraftlinien dieses Feldes sollen horizontal laufen, die Platten stehen also vertikal. Den spitzen Winkel zwischen der Achse a und der Feldrichtung nennen wir ϑ. Ist dieses ϑ von Null verschieden, so wird durch das Feld auf den Körper ein gewisses Drehmoment um den Aufhängefaden ausgeübt, dessen Betrag wir D nennen. Um dieses Drehmoment zu bestimmen, gehen wir so vor:

Nennen wir die Feldstärke im Außenraum des Ellipsoids $\mathfrak{E}_0$ und im Innern $\mathfrak{E}$, ferner $\mathfrak{n}$ den nach außen weisenden Normalvektor auf das Ellipsoid, so berechnet sich der Maxwellsche Spannungsvektor $\mathfrak{T}$

[1]) Nernst, Wied. Ann. **60**, 600, 1897.
[2]) Drude, Ann. d. Phys. (4) **8**, 336, 1902.

auf der Oberfläche des Ellipsoids als Summe über die äußeren und inneren Spannungskräfte gemäß

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}_1 + \mathfrak{T}_2 + \mathfrak{T}_3 + \mathfrak{T}_4 \begin{cases} (1\,a) & 8\pi\mathfrak{T}_1 = -2\varepsilon_0\mathfrak{E}_0\mathfrak{E}_0^n, \\ (1\,b) & 8\pi\mathfrak{T}_2 = +2\varepsilon\,\mathfrak{E}\,\mathfrak{E}^n, \\ (1\,c) & 8\pi\mathfrak{T}_3 = n\varepsilon_0\mathfrak{E}_0^2, \\ (1\,d) & 8\pi\mathfrak{T}_4 = -n\varepsilon\,\mathfrak{E}^2. \end{cases} \tag{1}$$

Wir denken uns rechtwinklige Koordinaten x, y, z eingeführt, derart, daß der Koordinatenursprung in den Mittelpunkt des Ellipsoids fällt und die x-Achse mit der Rotationsachse a des Ellipsoids zusammenfällt, die y-Achse legen wir ebenfalls horizontal, senkrecht darauf und die z-Achse vertikal in die Richtung des Aufhängefadens. Das System sei so gewählt, daß man durch eine positive Drehung (entgegen dem Sinne der Uhrzeigerbewegung) von x nach y gelangt, wenn man von oben auf das System schaut. D wollen wir das positive Vorzeichen geben, wenn die Drehmomente bestrebt sind, den Winkel ϑ zu verkleinern. Dann ist D zu berechnen aus

$$D = \int (-x\mathfrak{T}_y + y\mathfrak{T}_x)\,df, \tag{2}$$

wo die Integration über die ganze Oberfläche des Ellipsoids zu erstrecken ist.

Um die Feldstärken $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{E}$ zu berechnen, benutzen wir ein ähnliches Verfahren, wie es bei der Berechnung der Induktion eines paramagnetischen Ellipsoids durch ein homogenes magnetisches Feld angewendet wird [1]).

Bedeuten φ und φ_0 die Potentiale im Innen- und Außenraum des Ellipsoids, so können wir setzen

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\varphi, \qquad \mathfrak{E}_0 = -\operatorname{grad}\varphi_0. \tag{3}$$

Da im Innern des induzierten Ellipsoids das Feld homogen ist, ist φ im ganzen Innern eine lineare Funktion von x, y, z. Wir setzen es an in der Form

$$\varphi = \alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z, \qquad (\alpha,\ \beta,\ \gamma \text{ konstant}). \tag{4}$$

Für φ_0 machen wir den Ansatz

$$\varphi_0 = -E\cos\vartheta\, x + E\sin\vartheta\, y + \alpha X + \beta Y + \gamma Z, \tag{5}$$

wo α, β, γ noch zu bestimmende Konstanten sind und X, Y, Z die Komponenten der Feldstärke eines mit Masse von der Dichte Eins homogen erfüllten Ellipsoids im Außenraum bedeuten.

---

[1]) Riemann-Weber, Differentialgleichungen der math. Physik **1**, 393 ff. 1910. 5. Aufl.

Da die verwendeten Substanzen Leiter der Elektrizität sind, so wird das Bestehen der Felder $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{E}$ elektrische Ströme hervorrufen, deren Stärke sich so lange verändern wird, bis schließlich ein stationärer Zustand eintritt, bei dem die Stromdichte eine Funktion des Ortes allein ist. Nennen wir die Stromdichte im Außenraum u_0 und im Innenraum u. Wegen der Stationarität muß die Normalkomponente der Stromdichte an der Oberfläche des Ellipsoids stetig sein, daher

$$u_0^n = u^n$$

an der Oberfläche. Da nun nach dem Ohmschen Gesetz

$$u = \sigma \mathfrak{E}, \quad u_0 = \sigma_0 \mathfrak{E}_0$$

ist, wird hieraus

$$\mathfrak{E}_0^n = \frac{\sigma}{\sigma_0} \mathfrak{E}^n = \mu \mathfrak{E}^n \tag{6}$$

an der Oberfläche, wenn gesetzt wird

$$\mu = \frac{\sigma}{\sigma_0}. \tag{7}$$

Ferner muß an der Oberfläche

$$\varphi = \varphi_0 \tag{8}$$

sein. Aus den Grenzbedingungen (6) und (8) ergeben sich für die Konstanten in (4) und (5) folgende Bestimmungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} E\cos\vartheta + \alpha X_0 + \alpha_1 &= 0, & E\cos\vartheta + \alpha(X_0 - 4) + \mu\alpha_1 &= 0,\\ -E\sin\vartheta + \beta Y_0 + \beta_1 &= 0, & -E\sin\vartheta + \beta(Y_0 - 4) + \mu\beta_1 &= 0,\\ \gamma Y_0 + \gamma_1 &= 0, & \gamma(Y_0 - 4) + \mu\gamma_1 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist

$$\left.\begin{aligned} X_0 &= 2\int_0^\infty \frac{ds}{(a^2+s)D}, \quad Y_0 = 2\int_0^\infty \frac{ds}{(b^2+s)D},\\ D &= \sqrt{1+\frac{s}{a^2}}\cdot\left(1+\frac{s}{b^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Aus Symmetriegründen muß, wie man ohne weiteres einsieht, $\gamma_1 = 0$ sein. Weiter ergibt sich aus (9)

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= -\frac{E\cos\vartheta}{X_0 + \frac{4}{\mu-1}}, \quad \beta = -\frac{E\sin\vartheta}{Y_0 + \frac{4}{\mu-1}},\\ \alpha_1 &= -\frac{E\cos\vartheta}{1+\frac{\mu-1}{4}X_0}, \quad \beta_1 = \frac{E\sin\vartheta}{1+\frac{\mu-1}{4}Y_0}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Für X und Y finden wir aus den bekannten Formeln für das Feld eines homogenen Ellipsoids an der Oberfläche [1])

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial x} &= -X_0 + \frac{2x}{a^2}\frac{\partial \lambda}{\partial x}, & \frac{\partial Y}{\partial x} &= \frac{2y}{b^2}\frac{\partial \lambda}{\partial x}, \\ \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{2x}{a^2}\frac{\partial \lambda}{\partial y}, & \frac{\partial Y}{\partial y} &= -Y_0 + \frac{2y}{b^2}\frac{\partial \lambda}{\partial y}, \\ \frac{\partial X}{\partial z} &= \frac{2x}{a^2}\frac{\partial \lambda}{\partial z}, & \frac{\partial Y}{\partial z} &= \frac{2y}{b^2}\frac{\partial \lambda}{\partial z}, \end{aligned}\right| \tag{12}$$

worin λ die positive Wurzel der Gleichung

$$\frac{x^2}{a^2+\lambda} + \frac{y^2+z^2}{b^2+\lambda} = 1 \tag{13}$$

bedeutet. Die Berechnung von Z können wir uns ersparen, da ja wegen $\gamma = 0$ das Z aus (5) verschwindet.

Aus (13) berechnen wir für die Oberfläche des Ellipsoids

$$\frac{\partial \lambda}{\partial x} = 2x\left(1+\frac{b^2}{m}\right), \quad \frac{\partial \lambda}{\partial y} = 2y\left(1+\frac{a^2}{m}\right), \quad \frac{\partial \lambda}{\partial z} = 2z\left(1+\frac{a^2}{m}\right), \tag{14}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$m = x^2 + y^2 + z^2 - a^2 - b^2 = x^2\left(1-\frac{b^2}{a^2}\right) - a^2. \tag{15}$$

Mit Benutzung von (12) und (14) erhalten wir aus (3), (4) und (5) die Komponenten der Feldstärke

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_0^x &= -\frac{\partial \varphi_0}{\partial x} = E\cos\vartheta + \alpha X_0 - 4x\left(\frac{\alpha x}{a^2}+\frac{\beta y}{b^2}\right) - \frac{4x}{a^2}\frac{x\alpha b^2 + y\beta a^2}{m}, \\ \mathfrak{E}_0^y &= -\frac{\partial \varphi_0}{\partial y} = -E\sin\vartheta + \beta Y_0 - 4y\left(\frac{\alpha x}{a^2}+\frac{\beta y}{b^2}\right) - \frac{4y}{b^2}\frac{x\alpha b^2 + y\beta a^2}{m}, \\ \mathfrak{E}_0^z &= -4z\left(\frac{\alpha x}{a^2}+\frac{\beta y}{b^2}\right) - \frac{4z}{b^2}\frac{x\alpha b^2 + y\beta a^2}{m}, \\ \mathfrak{E}^x &= -\alpha_1, \quad \mathfrak{E}^y = -\beta_1, \quad \mathfrak{E}^z = 0. \end{aligned}\right| \tag{16}$$

Für die Komponenten des Normalvektors n finden wir

$$n_x = \frac{x}{a^2}k, \quad n_y = \frac{y}{b^2}k, \quad n_z = \frac{z}{b^2}k, \tag{17}$$

worin wegen $|\mathfrak{n}| = 1$, k die Gleichung

$$\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2+z^2}{b^4} = \frac{1}{k^2} \tag{18}$$

---

[1]) Riemann-Weber, Differentialgleichungen der math. Physik **1**, 264 ff., 1910. 5. Aufl.

erfüllen muß, genommen an der Oberfläche des Ellipsoids, was wir mit Benutzung von (15) auch schreiben können

$$\frac{1}{k^2} = -\frac{m}{a^2 b^2}. \tag{19}$$

Setzen wir nun aus (16) und (17) in (1) ein, unter Berücksichtigung von (11), (15) und (19) und bilden dann gemäß (2) das Integral über die ganze Oberfläche des Ellipsoids, so sieht man zunächst ohne weitere Rechnung leicht, daß aus Symmetriegründen bei der Integration über die Ellipsoidfläche in (2) alle Glieder verschwinden müssen, welche die Terme $\mathfrak{T}_2$ und $\mathfrak{T}_4$ enthalten.

Die übrigbleibenden Glieder berechnet man mit Hilfe der Identitäten

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_0^n &= n_x \mathfrak{E}_0^x + n_y \mathfrak{E}_0^y + n_z \mathfrak{E}_0^z, \\ \mathfrak{E}_0^2 &= \mathfrak{E}_0^{x^2} + \mathfrak{E}_0^{y^2} + \mathfrak{E}_0^{z^2}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Die etwas langwierige Rechnung, die aber ohne prinzipielle Schwierigkeiten ist, übergehen wir im Detail; nur so viel mag gesagt werden, daß die Integration über das Ellipsoid am besten so ausgeführt wird, daß man zunächst für konstantes x über den zugehörigen Parallelkreis integriert und dann über x von $-a$ bis $+a$. Bei dieser Integration fallen wieder aus Symmetriegründen eine Anzahl von Gliedern weg, und die übrigbleibenden ergeben schließlich folgenden Ausdruck für D

$$\left.\begin{aligned} D = \frac{8\varepsilon_0 E^2 \sin 2\vartheta}{a\left(X_0 + \frac{4}{\mu-1}\right)\left(Y_0 + \frac{4}{\mu-1}\right)} \Big\{ &\frac{1}{15}\frac{a^4 - b^4}{\mu - 1} + \frac{1}{35}(a^2 - b^2)^2 \\ &+ \frac{1}{15} b^2 (a^2 - b^2) + \frac{b^2}{4a^2}(a^2 - b^2)\lambda \Big\}, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

wo λ gesetzt ist für das bestimmte Integral

$$\lambda = \int_{-a}^{+a} \frac{x^2 (a^2 - x^2)}{x^2 \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right) - a^2}\, dx. \tag{22}$$

Dieses Integral läßt sich ohne weiteres ausführen und ergibt, je nachdem ob a größer oder kleiner ist als b, folgende Werte, wenn man setzt $\frac{b}{a} = \varkappa$

$$\varkappa < 1 \quad \lambda = \frac{-2a^3}{(1-\varkappa^2)^2}\left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3}\varkappa^2 + \frac{\varkappa^2}{2\sqrt{1-\varkappa^2}} \log \frac{1-\sqrt{1-\varkappa^2}}{1+\sqrt{1-\varkappa^2}}\right) \tag{23a}$$

$$\varkappa = 1 \quad \lambda = -\frac{4a^3}{15}, \tag{23b}$$

$$\varkappa > 1 \quad \lambda = \frac{-2a^3}{(\varkappa^2 - 1)^2}\left(\frac{1}{3} - 2\sqrt{\varkappa^2 - 1} \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\varkappa^2 - 1} + \frac{2}{3}\varkappa^2\right). \tag{23c}$$

Die Integrale X_0, Y_0 lassen sich nach (10) ebenfalls auswerten und geben je nach der Wahl von $\varkappa$ folgende Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \varkappa < 1 \quad X_0 &= \frac{4\varkappa^2}{1-\varkappa^2}\left[-1+\frac{1}{2\sqrt{1-\varkappa^2}}\log\frac{1+\sqrt{1-\varkappa^2}}{1-\sqrt{1-\varkappa^2}}\right], \\ Y_0 &= \frac{\varkappa^2}{1-\varkappa^2}\left[\frac{2}{\varkappa^2}-\frac{1}{\sqrt{1-\varkappa^2}}\log\frac{1+\sqrt{1-\varkappa^2}}{1-\sqrt{1-\varkappa^2}}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{24a}$$

$$\left.\begin{aligned} \varkappa > 1 \quad X_0 &= \frac{4\varkappa^2}{\varkappa^2-1}\left[1-\frac{\pi}{2\sqrt{\varkappa^2-1}}+\frac{1}{\sqrt{\varkappa^2-1}}\operatorname{arctg}\frac{1}{\sqrt{\varkappa^2-1}}\right], \\ Y_0 &= \frac{2\varkappa^2}{\varkappa^2-1}\left[-\frac{1}{\varkappa^2}+\frac{\pi}{2\sqrt{\varkappa^2-1}}-\frac{1}{\sqrt{\varkappa^2-1}}\operatorname{arctg}\frac{1}{\sqrt{\varkappa^2-1}}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{24b}$$

Aus diesen Formeln können wir zunächst die, wie wir weiter unten sehen werden, wichtigsten Spezialfälle des sehr langgestreckten und des sehr abgeplatteten Ellipsoids erhalten

$$\varkappa \ll 1 \quad X_0 = 4\varkappa^2\left(-1+\log\frac{2}{\varkappa}\right), \quad Y_0 = 2\left(1-\varkappa^2\log\frac{2}{\varkappa}\right), \tag{25a}$$

$$\varkappa \gg 1 \quad X_0 = 4\left(1-\frac{\pi}{2\varkappa}\right), \qquad Y_0 = \frac{\pi}{\varkappa}. \tag{25b}$$

Für beinahe kugelförmige Aufhängekörper, bei denen also $\varkappa$ sehr nahe an 1 ist, erhalten wir ferner aus (24a) und (24b) übereinstimmend

$$X_0 = \frac{4\varkappa^2}{3}, \quad Y_0 = 2-\frac{2\varkappa^2}{3}, \tag{26}$$

was für $\varkappa = 1$ übergeht in

$$X_0 = Y_0 = \frac{4}{3}. \tag{27}$$

§ 3. Die Formeln (21) bis (27) zeigen uns, daß im allgemeinen das aufgehängte Ellipsoid im elektrischen Felde ein Drehmoment erfahren wird, das wir in gewohnter Weise leicht durch die Torsion des Aufhängefadens bei bekanntem Torsionsmoment desselben bestimmen können.

Formel (21) können wir zunächst das für uns wichtigste Resultat entnehmen, daß D dem ε_0, der DEK der umgebenden Flüssigkeit, proportional ist, hingegen von der DEK ε des Ellipsoids selbst unabhängig ist. Gelingt es uns, alle übrigen Größen in Formel (21) zu bestimmen, so ist damit unsere Aufgabe, ε_0 zu messen, gelöst. Der Umstand, daß ε nicht mehr in der Formel vorkommt, ist sehr bedeutungsvoll, da wir ja genötigt sind, das Ellipsoid ebenfalls aus einem Leiter herzustellen, und wir kein anderes Mittel besitzen, die DEK dieses Leiters zu messen. Das Verschwinden des ε aus der

Formel ist darauf zurückzuführen, daß die Terme $\mathfrak{T}_2$ und $\mathfrak{T}_4$ aus (1) verschwinden und dies wiederum darauf, daß das Feld im Innern des Ellipsoids homogen ist, eine Eigentümlichkeit, die von allen möglichen Aufhängekörpern nur dem Ellipsoid zukommt. Es ist daher unbedingt notwendig, daß der Aufhängekörper wirklich genau ein Ellipsoid bildet.

Wir finden ferner Proportionalität des D mit E^2, mit dem Quadrat der Feldstärke also, bzw. mit dem Quadrat des an die Platten angelegten Potentials Φ, so daß das Drehmoment unabhängig von der Richtung des Feldes E wird. Man kann daher die Messung anstatt mit einem konstanten Feld auch mit einem Wechselfeld ausführen, wobei an Stelle von Φ^2 das Quadrat der effektiven Spannung zwischen den Platten zu setzen ist. Wir können also mit der Anordnung nicht nur die statische DEK bestimmen, sondern allgemein die DEK, bzw. den Brechungsquotienten für elektromagnetische Wellen bei beliebiger Frequenz. An Stelle der Bedingung der Stationarität muß hier die Bedingung der „Quasistationarität" treten, so daß man auch hier an eine Grenze, allerdings eine obere Grenze der Frequenz gebunden ist, die aber um so höher liegt, je größer die Leitfähigkeit der untersuchten Substanz ist.

Wegen der Proportionalität des D mit $\sin 2\vartheta$ wird das Drehmoment ein Maximum haben, wenn $2\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ist, d. h. die Achse a des Ellipsoids mit der Richtung der Kraftlinien einen Winkel von 45° einschließt, wie ja auch unmittelbar verständlich. Fällt a in die Richtung der Kraftlinien oder senkrecht dazu, so ist das Drehmoment gleich Null. Die Größen X_0, Y_0, a, b, λ hängen, wie man sieht, nur von der geometrischen Gestalt des Ellipsoids ab, sind daher bei Verwendung ein und desselben Ellipsoids für verschiedene Messungen Konstante. Für $a = b$ wird $D = 0$, was man unmittelbar einsieht, da eine Kugel im homogenen Feld kein Drehmoment erfahren kann. Die günstigste Wirkung wird man offenbar erzielen, wenn $\varkappa$ sehr groß oder sehr klein ist, Spezialfälle, die weiter unten noch näher besprochen werden sollen.

Als letzte unbekannte Größe tritt in (21) noch μ auf, das Verhältnis der Leitfähigkeiten von Flüssigkeit und Ellipsoid. Da nun aber die Messung von Leitfähigkeiten fester und flüssiger Körper durchaus keine Schwierigkeiten bietet, sind damit alle Größen in (21) bestimmbar, und unsere Aufgabe ist gelöst. Da der Effekt im wesentlichen darauf beruht, daß sich infolge der verschiedenen Leitfähigkeit von Flüssigkeit und Aufhängekörper an der Oberfläche des letzteren flächenhafte Ladung ansammelt, und infolgedessen eine Kraftwirkung

durch das Feld entsteht, ist es klar, daß bei Gleichheit der beiden Leitfähigkeiten σ_0 und σ die Drehwirkung verschwinden muß. Dies ist auch in der Tat der Fall, wie man aus (21) sieht, da nämlich für $\mu = 1$ der Nenner unendlich groß wird.

Es erübrigt sich nun noch, die für die DEK-Bestimmung an einem sehr guten Leiter günstigsten Bedingungen aufzustellen. Je größer nämlich die Leitfähigkeit σ_0 ist, desto schwieriger ist es, E genügend groß zu machen, um ein genügend großes Drehmoment D zu erzielen, da wegen der Proportionalität der Stromdichte u mit E bei wachsendem E auch der Strom in der Flüssigkeit immer größer wird und infolgedessen Erwärmungen in der Substanz auftreten, die zu Konvektionsströmungen und anderen Störungen Anlaß geben können. Man muß also trachten, die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß man mit möglichst kleinem E ein möglichst großes D erhält.

§ 4. Um diese günstigsten Bedingungen zu erhalten, haben wir zunächst gemäß dem Obigen die Formel (21) für den Fall sehr großer und sehr kleiner $\varkappa$ zu spezialisieren. Wir erhalten mit Benutzung von (23) und (25)

$$a \gg b \quad D = \varepsilon_0 E^2 \sin 2\vartheta \frac{a^3}{105} \cdot \frac{3\mu - 4}{\mu + 1} \frac{1}{\frac{1}{\mu - 1} + \varkappa^2 \log \frac{2}{\varkappa e}}, \tag{28}$$

$$a \ll b \quad D = -\varepsilon_0 E^2 \sin 2\vartheta \frac{2b^4}{105a} \cdot \frac{3 + 4\mu}{\mu} \cdot \frac{1}{\frac{4}{\mu - 1} + \frac{\pi}{\varkappa}}. \tag{29}$$

Für gestreckte Rotationsellipsoide sucht sich also die Rotationsachse in die Richtung des Feldes zu stellen, beim abgeplatteten dagegen senkrecht zur Feldrichtung, wie auch unmittelbar verständlich ist. Ist der Körper an einem Faden von der Länge l, dem Radius r und dem Torsionsmodul τ aufgehängt, so wird er sich bei Einschaltung des Feldes um einen gewissen Winkel aus seiner Ruhelage drehen. Drehen wir nun an dem Torsionskopf der Aufhängung so lange, bis die ursprüngliche Gleichgewichtslage wieder eingestellt ist, und bezeichnen wir den Winkel, um den wir so drehen mußten, mit α, so ist

$$\alpha = \frac{2}{\pi\tau} \frac{Dl}{r^4}. \tag{30}$$

Hat der Aufhängekörper das scheinbare spezifische Gewicht[1]) s, so ist sein Gewicht gleich $gsv = gs \cdot ab^2\pi$. Wir wählen den Aufhängefaden so dünn, bzw. den Körper so groß, als mit der Festigkeit

[1]) D. h. spezifisches Gewicht, vermindert um das der umgebenden Flüssigkeit.

des Fadens verträglich ist. Nennen wir die Maximalbelastung des Fadens pro Querschnittseinheit h, so gilt die Beziehung

$$g s \pi a b^2 = h \pi n^2. \tag{31}$$

Gemäß (30) und (31) kann man D, a, b aus (28) und (29) eliminieren und sie durch die Materialkonstanten h, τ, s, durch die Dimensionen des Aufhängefadens l, r und das Achsenverhältnis $\varkappa$ ausdrücken und so den zu erwartenden Winkel als Funktion dieser Größen schreiben. Man erhält für das gestreckte Rotationsellipsoid

$$\alpha = \varepsilon_0 \frac{2 E^2 \sin 2\vartheta}{105 \pi} \frac{h l}{\tau r^2 g} \frac{1}{s \varkappa^2} \cdot \frac{3\mu + 4}{\mu + 1} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\mu - 1} + \varkappa^2 \log \frac{2}{\varkappa l}} \tag{32}$$

und für das abgeplattete Rotationsellipsoid

$$\alpha = -\varepsilon_0 \frac{4 E^2 \sin 2\vartheta}{105 \pi} \frac{h l}{\tau r^2 g} \frac{\varkappa^2}{s} \cdot \frac{3 + 4\mu}{\mu} \cdot \frac{1}{\frac{4}{\mu - 1} + \frac{\pi}{\varkappa}}. \tag{33}$$

Aus diesen Formeln sind die Bedingungen zu entnehmen, um einen möglichst großen Winkel bei gegebener Feldstärke zu erzielen: Man hat $\vartheta = 45^0$ zu machen, die Zerreißfestigkeit und die Länge des Aufhängedrahtes möglichst groß, seinen Torsionsmodul und seinen Querschnitt dagegen möglichst klein zu wählen. Das spezifische Gewicht des Aufhängekörpers ist möglichst klein zu machen (doch hat man hier auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß derselbe keine eventuelle chemische Veränderung durch die umgebende Flüssigkeit erleidet). Schließlich ist das Achsenverhältnis des Ellipsoids in beiden Fällen möglichst extrem zu wählen. Auf die übrigen Größen hat der Experimentator keinen Einfluß.

Es handelt sich jetzt nur noch darum, ob man der gestreckten oder der abgeplatteten Form den Vorzug geben soll. Für die letztere Form sprechen folgende Umstände. Bei gegebenem Gewicht und gegebenem Achsenverhältnis des Ellipsoids nimmt das abgeplattete weniger Raum ein als das gestreckte Ellipsoid. Da man nun, um das Feld E homogen zu machen, den Abstand der Platten gegen ihre Längserstreckung klein machen muß, wird man der abgeplatteten Form den Vorzug geben, um die Dimensionen des Apparates möglichst klein halten zu können. Ferner wird auch die Gefahr einer Deformation durch Verbiegung bei der abgeplatteten Form wesentlich kleiner sein als bei der gestreckten.

Bei geeigneten Maßnahmen dürfte es nicht allzu schwierig sein, abgeplattete Ellipsoide mit einem Achsenverhältnis $\varkappa = 100$ her-

zustellen. Wichtig für das Gelingen des Versuches ist es jedoch, daß auch bei so extrem gewählten Achsenverhältnissen das Ellipsoid nicht etwa durch eine „Platte" ersetzt werden darf, sondern auch hier möglichst genau die Form des Ellipsoids einzuhalten ist, da sonst die Bedingung der Homogenität des Feldes im Aufhängekörper nicht erfüllt wäre, die nach dem Obigen unbedingt erforderlich ist.

Eine Überschlagsrechnung gemäß Formel (33) lehrt, daß es durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt, die DEK des Quecksilbers nach dieser Methode zu bestimmen, wenn man als Aufhängekörper ein Platinellipsoid mit $\varkappa = 100$ und als Aufhängefaden einen Wollastondraht verwendet.

Versuche zur experimentellen Ausführung sind im hiesigen Institute im Gange, sowie auch die Ausarbeitung eines geeigneten Verfahrens zur genauen Herstellung der Aufhängekörper.

Prag, im Januar 1924.

Über die gleichzeitige Wirkung von gekreuzten homogenen elektrischen und magnetischen Feldern auf das Wasserstoffatom. I.

Von **Oskar Klein** in Ann Arbon (Michigan).

(Eingegangen am 23. Januar 1924.)

Einleitung. Die Frage nach der gleichzeitigen Wirkung eines homogenen elektrischen und eines homogenen magnetischen Feldes auf das Wasserstoffatom, deren Richtungen einen beliebigen Winkel miteinander bilden, ist von mehreren Seiten diskutiert worden [1]). Während jedes Feld für sich, wenn man die kleinen von der Relativitätstheorie geforderten Abweichungen von den Gesetzen der gewöhnlichen Mechanik vernachlässigt, in erster Annäherung rein periodische säkulare Störungen in der Bewegung des Elektrons hervorruft, schien die entsprechende Bewegung bei der Anwesenheit beider Felder von komplizierterer Beschaffenheit zu sein. Es lag sogar nahe, zu vermuten, daß diese Störungen einen völlig unperiodischen Charakter besitzen, was nach den Prinzipien der Quantentheorie zur Folge haben würde, daß keine wohldefinierten stationären Zustände vorhanden sein könnten [1]). Epstein hat jedoch angegeben [2]), daß es ihm gelungen ist, mit Hilfe der Methoden der Störungsrechnung zu beweisen, daß auch die fraglichen Störungen von mehrfach periodischem Charakter sind, und neuerdings hat er eine kurze Mitteilung über seine Resultate veröffentlicht [3]). Zu demselben Resultat ist neulich Halpern [4]) gekommen, der die Lösung des Problems als eine unendliche Reihe darstellt, deren Konvergenz er behauptet. Wie im folgenden gezeigt wird, kann man jedoch in sehr einfacher Weise die Lösung des Problems in der von Epstein angegebenen geschlossenen Form erhalten, wodurch gleichzeitig der Charakter der Bewegung deutlicher zum Vorschein kommt. Die hierbei benutzte Methode entspricht derjenigen, die Bohr zur Berechnung des Starkeffekts angewandt [5]) hat

---

[1]) N. Bohr, On the quantum theory of line spectra, Part II, S. 93 Det Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. 8. Raekke IV, 1. Deutsche Übersetzung im Verlag Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges. 1922. Siehe auch M. Born und W. Pauli, ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922.

[2]) P. Epstein, ZS. f. Phys. **8**, 319, 1922.

[3]) P. Epstein, Phys. Rev. **22**, 202, 1923.

[4]) O. Halpern, ebenda **18**, 287, 1923.

[5]) N. Bohr, l. c., S. 71; deutsche Übersetzung S. 101.

und die bekanntlich in überaus einfacher und schöner Weise diese Erscheinung zu berechnen gestattet.

Die folgende Mitteilung enthält die Berechnung der säkularen Störungen und die daraus folgende Bestimmung der stationären Zustände bei dem in Frage stehenden System. In einigen weiteren Noten, die ich hoffe bald veröffentlichen zu können, werden einige Betrachtungen über das Verhalten des Systems bei adiabatischen Veränderungen der äußeren Felder, über die Intensitäten und Polarisationen der betreffenden Spektrallinien, samt der Behandlung einiger weiterer Fälle mittels einer ähnlichen Methode mitgeteilt.

§ 1. Die säkularen Störungen. Wir betrachten ein Atomsystem, das aus einem ruhenden Kern (unendliche Masse) mit der Ladung Ne und einem Elektron von der Masse m und der Ladung $-e$ besteht. Auf dieses Atom wirke ein homogenes elektrisches und ein homogenes magnetisches Feld, deren Intensitäten durch die beiden Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ repräsentiert werden mögen. Diese Intensitäten nehmen wir so groß an, daß die Relativitätsmodifikationen vernachlässigt werden können. Um die säkularen Störungen in der sonst rein periodischen Bewegung des Elektrons um den Kern zu berechnen, welche von den äußeren Kraftfeldern hervorgerufen werden, bedienen wir uns nicht der kanonischen Störungsgleichungen, sondern schlagen den folgenden direkten Weg ein. Es möge $\mathfrak{r}$ den vom Kern zum Elektron gezogenen Radiusvektor bezeichnen. Die Bewegungsgleichungen für das Elektron können dann in die folgende Vektorgleichung zusammengefaßt werden:

$$m\frac{d^2\mathfrak{r}}{dt^2} = Ne^2\,\mathrm{grad}\,\frac{1}{|\mathfrak{r}|} - e\mathfrak{E} + \frac{e}{c}\left[\mathfrak{H}\,\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right], \qquad (1)$$

wo $|\mathfrak{r}|$ die absolute Größe des Vektors $\mathfrak{r}$ bezeichnet, und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Aus dieser Gleichung wollen wir die Gleichungen für die durch die äußeren Felder bewirkten säkularen Störungen in der ersten Annäherung ableiten, d. h. unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung als die erste in den Feldstärken. Dies ist natürlich nur dann berechtigt, wenn das zweite und dritte Glied auf der rechten Seite der Gleichung (1) im Vergleich zu dem ersten Glied sehr klein sind. Bekanntlich ist dies wegen der Kleinheit der Elektronenbahn bis zu sehr großen Werten der Feldstärken der Fall.

In der ungestörten Bewegung unseres Systems treten, da die Anzahl von Freiheitsgraden 3 ist, sechs unabhängige Integrations-

konstanten auf. Das Problem der Störungsrechnung besteht darin, die Abhängigkeit dieser Konstanten (d. h. derjenigen Funktionen der Lage und der Geschwindigkeitskomponenten, die bei der ungestörten Bewegung von der Zeit unabhängig sind) von der Zeit in der gestörten Bewegung zu bestimmen. Als solche Integrationskonstanten wählen wir erstens den Vektor, der das Winkelmoment des Elektrons um den Kern repräsentiert (drei Größen). Zweitens wählen wir hierzu den von dem Kern zu dem sogenannten elektrischen Schwerpunkt der Elektronenbahn gezogenen Vektor, der zu dem vorigen Vektor immer senkrecht ist (zwei weitere Größen). Als sechste Integrationskonstante können wir eine Größe wählen, die die absolute Phase der Bewegung bestimmt. Diese ist für das Folgende unwesentlich.

Um die Abhängigkeit des Winkelmoments von der Zeit zu bestimmen, multiplizieren wir beide Seiten der Gleichung (1) vektoriell mit $\mathfrak{r}$ und erhalten so, da grad $\frac{1}{|\mathfrak{r}|}$ dieselbe Richtung wie $\mathfrak{r}$ hat:

$$m \frac{d}{dt}\left[\mathfrak{r}\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right] = e[\mathfrak{E}\mathfrak{r}] + \frac{e}{c}\left|\mathfrak{r}\left[\mathfrak{H}\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right]\right|. \qquad (2)$$

Da die linke Seite dieser Gleichung eben den Differentialquotienten des Winkelmoments nach der Zeit vorstellt, spricht dieselbe die bekannte Beziehung zwischen der Änderung des Winkelmoments und den Drehungsmomenten der Kräfte aus.

Um zu den säkularen Veränderungen des Winkelmoments zu gelangen, bilden wir den Mittelwert der Gleichung (2) über die Zeit eines Umlaufes des Elektrons in seiner nahezu geschlossenen Bahn. Hierbei können wir auf der rechten Seite für $\mathfrak{r}$ und $d\mathfrak{r}\,dt$ die zu der oskulierenden Keplerbewegung zu der Zeit t gehörenden Funktionen der Zeit einsetzen, da dies nur Fehler höherer Ordnung bewirkt. Auf der linken Seite der Gleichung erhalten wir durch diese Mittelwertbildung den mittleren Differentialquotienten des Winkelmoments nach der Zeit. Dieser mittlere Differentialquotient ist nun gleich dem Differentialquotienten nach der Zeit von dem Mittelwert des Winkelmoments über einen Umlauf. Nennen wir dieses mittlere Winkelmoment, das nun ausschließlich säkularen Störungen unterworfen ist, $\mathfrak{P}$, so wird also die linke Seite der Gleichung gleich $d\mathfrak{P}/dt$.

Es möge $\mathfrak{R}$ den ähnlich wie $\mathfrak{P}$ definierten mittleren Vektor zu dem elektrischen Schwerpunkt für die Zeit t bedeuten. Unter Vernachlässigung von Größen höherer Ordnung können wir dann für das erste Glied rechter Hand einfach $e[\mathfrak{E}\mathfrak{R}]$ schreiben.

Was das zweite Glied anbelangt, bemerken wir, daß wir wegen der Identität

$$\left[\mathfrak{r}\left[\mathfrak{H}\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right]\right]+\left[\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\left[\mathfrak{r}\mathfrak{H}\right]\right]+\left[\mathfrak{H}\left[\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\mathfrak{r}\right]\right]=0$$

schreiben können:

$$2\left[\mathfrak{r}\left[\mathfrak{H}\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right]\right]=\left[\mathfrak{H}\left[\mathfrak{r}\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right]\right]+\frac{d}{dt}\left[\mathfrak{r}\left[\mathfrak{H}\mathfrak{r}\right]\right].$$

Bei Mittelwertbildung fällt nun offenbar das zweite Glied der rechten Seite weg, so daß wir aus (2) schließlich die folgende Gleichung bekommen:

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt}=e\left[\mathfrak{E}\mathfrak{R}\right]+\frac{e}{2mc}\left[\mathfrak{H}\mathfrak{P}\right]. \tag{3}$$

Die Bedeutung dieser Gleichung ist sehr einfach. Während das erste Glied der rechten Seite offenbar das Drehungsmoment bedeutet, welches das elektrische Feld auf ein im elektrischen Schwerpunkt der Bahn befindliches Elektron ausüben würde, entspricht das zweite Glied genau dem wohlbekannten Larmorschen Satz. Dieses Glied bezeichnet nämlich die Änderung in der Zeiteinheit des Winkelmomentvektors für den Fall, daß dieser Vektor um das Magnetfeld als Achse eine einfache Präzessionsbewegung mit der Winkelgeschwindigkeit $\frac{e|\mathfrak{H}|}{2mc}$ ausführt.

Zur Bestimmung der säkularen Störungen in den Größen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{R}$ liefert uns (3) nur drei Gleichungen. Die drei fehlenden Gleichungen können wir in der folgenden Weise finden. Auf Grund der bekannten Eigenschaften der Keplerbewegung lassen sich die absoluten Beträge der Vektoren $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{R}$ folgendermaßen darstellen:

$$\left.\begin{aligned}|\mathfrak{P}| &= \sqrt{1-\varepsilon^2}\,(2\pi m a^2\omega),\\ |\mathfrak{R}| &= \frac{3}{2}a\varepsilon,\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wo ε, $2a$ und ω die Exzentrizität, die große Achse und die Umlauffrequenz der oskulierenden Keplerbewegung bedeuten. Von diesen Größen sind a und ω, die nur von der Totalenergie der oskulierenden Keplerbewegung abhängen, im Gegensatz zu ε frei von säkularen Störungen. Eliminiert man ε aus den Gleichungen (4), so erhält man also eine von der Zeit unabhängige Beziehung zwischen $|\mathfrak{P}|$ und $|\mathfrak{R}|$, nämlich:

$$|\mathfrak{R}|^2+K^2|\mathfrak{P}|^2=\left(\frac{3a}{2}\right)^2, \tag{5}$$

wo zur Abkürzung:

$$K=\frac{3}{4\pi m a\omega} \tag{6}$$

gesetzt wurde. Diese Beziehung gibt uns eine von den notwendigen Gleichungen.

Da $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{P}$ immer zueinander senkrecht sein müssen, erhalten wir weiter die folgende Beziehung:

$$(\mathfrak{R}\mathfrak{P}) = 0. \tag{7}$$

Nach einem bekannten störungstheoretischen Satz muß der Mittelwert des Beitrages der störenden Kräfte zu der Energiefunktion, genommen über einen Umlauf, unter Vernachlässigung kleiner Größen höherer Ordnung als die erste in dem Verhältnis der störenden Kräfte zu den ursprünglich anwesenden Kräften in der Zeit konstant sein [1]). Diese mittlere Energiefunktion der störenden Kräfte ist in unserem Falle gegeben durch [2]):

$$\psi = e(\mathfrak{E}\mathfrak{R}) + \frac{e}{2mc}(\mathfrak{H}\mathfrak{P}). \tag{8}$$

Unsere sechste Gleichung lautet deshalb:

$$\psi = \text{konst.} \tag{9}$$

Wir wollen nun aus unseren sechs Gleichungen einen der Formel (3) entsprechenden Ausdruck für $d\mathfrak{R}/dt$ ableiten. Schreiben wir zur Abkürzung

$$\mathfrak{M} = \frac{d\mathfrak{R}}{dt} + eK^2|\mathfrak{P}\mathfrak{E}| + \frac{e}{2mc}[\mathfrak{R}\mathfrak{H}],$$

so folgen durch skalare Multiplikation von (3) bzw. mit $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{H}$, und nachherigem Vergleich mit den Beziehungen, die bzw. aus (5), (7) und (8) durch Differentiation nach der Zeit entstehen, die drei Gleichungen

$$(\mathfrak{R}\mathfrak{M}) = (\mathfrak{P}\mathfrak{M}) = (\mathfrak{E}\mathfrak{M}) = 0. \tag{10}$$

Da nun im allgemeinen die drei Vektoren $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{E}$ weder verschwinden, noch alle in einer Ebene liegen, muß der Vektor $\mathfrak{M}$ im allgemeinen selbst gleich Null sein. Aus Kontinuitätsgründen müssen wir erwarten, daß dies auch in den eben erwähnten Ausnahmefällen zutrifft [3]). Wir gelangen deshalb zu der folgenden Gleichung für $d\mathfrak{R}/dt$:

$$\frac{d\mathfrak{R}}{dt} = eK^2[\mathfrak{E}\mathfrak{P}] + \frac{e}{2mc}[\mathfrak{H}\mathfrak{R}]. \tag{11}$$

---

[1]) N. Bohr, l. c., Part II, S. 46, deutsche Ausgabe S. 65.

[2]) N. Bohr, ebenda, S. 91, deutsche Ausgabe S. 130.

[3]) Wie wir in der nächsten Mitteilung sehen werden, ist im Falle $\mathfrak{E} = 0$ eine gewisse Vorsicht nötig, wenn es gilt, die Veränderungen in $\mathfrak{R}$ bei dem adiabatischen Anwachsen eines Magnetfeldes zu beschreiben.

Die Form dieser Gleichung ist, wie man sieht, derjenigen von (3) sehr ähnlich. In dem Grenzfall $\mathfrak{H} = 0$ führt sie auf eine Beziehung, die Bohr in etwas anderer Form bei seiner oben erwähnten Berechnung der Wirkung eines homogenen elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom abgeleitet hat[1]). Für $\mathfrak{E} = 0$ kommen wir wieder auf eine dem Satz von Larmor entsprechende Gleichung.

Die Integration der Gleichungen (3) und (11), die wir nun ausführen wollen, wird sehr vereinfacht, wenn wir durch folgende Substitutionen $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ durch gewisse neue Vektoren $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ ersetzen[2]):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{R} + K\mathfrak{P} &= 2\mathfrak{U}, \\ \mathfrak{R} - K\mathfrak{P} &= 2\mathfrak{V}, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{e}{2mc}\mathfrak{H} + eK\mathfrak{E} &= \mathfrak{A}, \\ \frac{e}{2mc}\mathfrak{H} - eK\mathfrak{E} &= \mathfrak{B}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Wir multiplizieren jetzt die Gleichung (3) mit K und addieren sie zu (11). Dies ergibt:

$$\frac{d\mathfrak{U}}{dt} = [\mathfrak{A}\,\mathfrak{U}]. \tag{14a}$$

Durch entsprechende Subtraktion erhalten wir:

$$\frac{d\mathfrak{V}}{dt} = [\mathfrak{B}\,\mathfrak{V}]. \tag{14b}$$

Die Bedeutung dieser Gleichungen ist überaus einfach. Wie man sieht, folgt aus ihnen, daß jeder der Vektoren $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ unter Beibehaltung seiner Größe eine einfache Präzessionsbewegung mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ausführt. Hierbei präzessiert $\mathfrak{U}$ mit der Winkelgeschwindigkeit $|\mathfrak{A}|$ um $\mathfrak{A}$ als Achse, $\mathfrak{V}$ mit der Winkelgeschwindigkeit $|\mathfrak{B}|$ um $\mathfrak{B}$ als Achse. Hiermit sind nach (12) auch die säkularen Veränderungen von $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{P}$ völlig bestimmt. Um die Natur dieses Resultates näher kennenzulernen, wollen wir die Grenzfälle $\mathfrak{E} = 0$ und $\mathfrak{H} = 0$ betrachten. Im ersten Falle haben wir:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{B} = \frac{e}{2mc}\mathfrak{H}.$$

Der Vektor rechter Hand ist nun einfach der zu dem Zeemaneffekt gehörende Präzessionsvektor, d. h. seine Größe ist gleich der

[1]) N. Bohr, l. c., Part II, S. 72, deutsche Ausgabe S. 102.

[2]) Wegen der Veranschaulichung der Vektoren $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ sei erwähnt, daß, während der absolute Wert von $\mathfrak{R}$ gleich $^3/_2\,\varepsilon a$ ist, der absolute Wert von $K\mathfrak{P}$ gleich $^3/_2\,b$ ist, wo $2b$ die kleine Achse der Ellipsenbahn bedeutet.

Winkelgeschwindigkeit der Präzession, und seine Richtung gibt die Richtung der Präzessionsachse an. In diesem Falle führen beide Vektoren $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ einfache Präzessionsbewegungen um die Richtung des Magnetfeldes aus, was nach (12) zu dem Larmorschen Satze führt. Für den zweiten Grenzfall bekommen wir:

$$\mathfrak{A} = \quad eK\mathfrak{E},$$
$$\mathfrak{B} = -eK\mathfrak{E}.$$

In diesem Falle führt deshalb $\mathfrak{U}$ eine Präzessionsbewegung mit der Winkelgeschwindigkeit $eK|\mathfrak{E}|$ um die Richtung des elektrischen Feldes im positiven Sinne aus. $\mathfrak{B}$ führt dieselbe Bewegung im negativen Sinne aus. Da nun nach (13) $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ als Komponenten von $\mathfrak{R}$ aufgefaßt werden können, folgt hieraus, daß der Endpunkt von $\mathfrak{R}$ in einer festen, senkrecht zur Feldrichtung liegenden Ebene eine harmonische Ellipsenbewegung ausführt, das wohlbekannte Resultat für die Bewegung im Starkeffekt.

Im allgemeinen Fall nun setzt sich nach (13) die Präzessionsbewegung der Vektoren $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ aus den genannten speziellen Präzessionsbewegungen in eben der Weise zusammen, wie eine Rotationsbewegung eines starren Körpers aus zwei Rotationsbewegungen.

§ 2. Die stationären Zustände. Indem also das Problem der säkularen Störungen erledigt ist, können wir nach den Prinzipien der Quantentheorie gewisse Aussagen über die Energiewerte der möglichen stationären Zustände unseres Systems machen. Suchen wir zu diesem Zweck zuerst diejenigen Größen auf, die während der gestörten Bewegung konstant bleiben. Diese sind erstens die mittlere Energie der oskulierenden Keplerbewegung und eine Größe, welche die absolute Phase der Bewegung bestimmt, zweitens die vier für die säkularen Störungen charakteristischen Konstanten. Solche vier Konstanten können wir leicht finden. Wie man sofort einsieht, sind nämlich die Projektionen der Vektoren $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ auf $\mathfrak{A}$ bzw. $\mathfrak{B}$, d. h. die Größen $\frac{(\mathfrak{U}\mathfrak{A})}{|\mathfrak{A}|}$ und $\frac{(\mathfrak{V}\mathfrak{B})}{|\mathfrak{B}|}$ konstant. Zwei weitere, für den Charakter der stationären Zustände jedoch unwesentliche Konstanten bestimmen die Phasen der beiden Präzessionsbewegungen.

Als erste der die stationären Zustände charakterisierenden Größen wählen wir naturgemäß die gewöhnliche zur mittleren Energie der Keplerbewegung gehörende Größe I. Da die säkularen Störungen zwei unabhängige Frequenzen enthalten, müssen noch zwei solche Größen vorhanden sein, die Funktionen von $\frac{(\mathfrak{U}\mathfrak{A})}{|\mathfrak{A}|}$ und $\frac{(\mathfrak{V}\mathfrak{B})}{|\mathfrak{B}|}$ und

möglicherweise von I sein müssen. Zwischen den Änderungen dieser Größen, die wir mit I_1 und I_2 bezeichnen wollen, und der Änderung der Größe ψ muß bekanntlich, wenn I konstant gehalten wird, die folgende Beziehung bestehen [1]):

$$\delta\psi = \omega_1 \delta I_1 + \omega_2 \delta I_2, \tag{15}$$

wo ω_1 und ω_2 die Grundfrequenzen der säkularen Störungen bedeuten. Für diese Größen wählen wir die Frequenzen der soeben beschriebenen Präzessionsbewegungen. Wir haben dann:

$$\left.\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{|\mathfrak{A}|}{2\pi}, \\ \omega_2 &= \frac{|\mathfrak{B}|}{2\pi}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Da diese Größen von dem Bewegungszustand des Systems unabhängige Konstanten sind, können wir die Beziehung (15) integrieren. Den Nullpunkt der Größen I_1 und I_2 setzen wir dabei willkürlich so fest, daß die hierbei auftretende Integrationskonstante gleich Null wird. Wir erhalten dann:

$$\psi = \omega_1 I_1 + \omega_2 I_2. \tag{17}$$

Aus (8), (12) und (13) folgt weiter:

$$\psi = \frac{(\mathfrak{A}\,\mathfrak{U}) - (\mathfrak{B}\,\mathfrak{V})}{K}. \tag{18}$$

Wir erfüllen beide Beziehungen, wenn wir die Größen I in der folgenden Weise bestimmen:

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= \frac{2\pi(\mathfrak{A}\,\mathfrak{U})}{K|\mathfrak{A}|}, \\ I_2 &= -\frac{2\pi(\mathfrak{B}\,\mathfrak{V})}{K|\mathfrak{B}|}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Diese Größen sind also gleich den mit $2\pi/K$ multiplizierten Projektionen von $\mathfrak{U}$ auf $\mathfrak{A}$ und von $\mathfrak{V}$ auf $-\mathfrak{B}$.

Aus den Gleichungen (19) können wir leicht die Grenzen bestimmen, innerhalb deren die Größen I_1 und I_2 liegen müssen, da die absoluten Werte der genannten Projektionen höchstens gleich den absoluten Beträgen der Vektoren selbst sein können. Diese finden wir aber mit Hilfe von (5) und (12). Da $(\mathfrak{R}\mathfrak{P}) = 0$, ergibt sich einfach

$$|\mathfrak{U}| = |\mathfrak{V}| = \frac{3a}{4}. \tag{20}$$

[1]) N. Bohr, l. c., Part II, S. 52, deutsche Ausgabe S. 72.

Der größte numerische Wert jeder der Größen I_1 und I_2 ist also gleich $\frac{2\pi}{K} \cdot \frac{3a}{4}$, oder auf Grund von (6) des bekannten Zusammenhanges zwischen a, ω und I gleich $^1/_2 I$. Es ist von Interesse, die Bewegung in diesen extremen Fällen zu studieren. Da hier offenbar $\mathfrak{U}$ mit $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{V}$ mit $\mathfrak{B}$ parallel ist, sieht man aus (14), daß sowohl $\mathfrak{U}$ wie $\mathfrak{V}$ in der Zeit konstant sind, so daß überhaupt keine säkularen Störungen auftreten. Über die Beziehung dieser Fälle zu den stationären Zuständen wollen wir später sprechen.

Wie wir in der nächsten Mitteilung sehen werden, sind die Größen I_1 und I_2 für solche Vorgänge invariant, bei denen die äußeren Felder adiabatisch Richtung und Größe verändern. Nach dem Prinzip von Ehrenfest sind dieselben deshalb zur Definition der stationären Zustände geeignet. Aus dem Korrespondenzprinzip und der Gleichung (15) folgt, daß die Unterschiede der Werte dieser Größen in den verschiedenen stationären Zuständen immer ganzzahlige Vielfache der Konstante von Planck sein müssen. Zur Bestimmung ihrer absoluten Größe genügt es, ihre Werte in einem Spezialfall zu kennen, eine Frage, zu der wir in der nächsten Mitteilung zurückkehren wollen.

Zum Schluß wollen wir nun sehen, was aus unseren Größen I_1 und I_2 für die Fälle $\mathfrak{E} = 0$ und $\mathfrak{H} = 0$ wird. Für $\mathfrak{H} = 0$ erhalten wir

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_H,$$

wo ω_H die Larmorfrequenz bedeutet. In diesem Falle bekommen wir aus (17):

$$\psi = \omega_H (I_1 + I_2).$$

Die säkularen Störungen erfordern also nur eine Quantenbedingung, die den Wert von $I_1 + I_2$ festlegt. Für diese Summe bekommen wir nun aus (19):

$$I_1 + I_2 = 2\pi P_H,$$

wo P_H die Projektion des Winkelmomentes $\mathfrak{P}$ auf die Richtung des Magnetfeldes bedeutet. Dies ist aber gerade die Größe, die beim Zeemaneffekt gleich einem ganzen Vielfachen der Konstante von Planck angenommen wird. Wir müssen deshalb annehmen, daß $I_1 + I_2$ auch bei der Anwesenheit eines elektrischen Feldes ein ganzzahliges Multiplum der Planckschen Konstanten sein muß.

Für den anderen Grenzfall $\mathfrak{H} = 0$ bekommen wir:

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_E,$$

wo ω_E die für den Starkeffekt charakteristische Frequenz $eK\mathfrak{E}$ bedeutet. Also gilt:

$$\psi = \omega_E (I_1 + I_2)$$

und aus (19) folgt:

$$I_1 + I_2 = \frac{2\pi}{K} z,$$

wo z die Projektion von $\mathfrak{R}$ auf die Richtung des elektrischen Feldes bedeutet. Wenn wir diesen Wert von $I_1 + I_2$ gleich einem ganzen Vielfachen der Planckschen Konstante setzen, finden wir die gewöhnliche Quantenbedingung für den Starkeffekt. In bezug auf die stationären Zustände bei der Anwesenheit beider Felder lehrt uns dieser Fall also nichts Neues.

Die besprochenen Fälle sind nicht die einzigen, bei denen die säkularen Störungen einen rein periodischen Charakter besitzen. Vielmehr ist dies, wie man leicht einsieht, immer dann der Fall, wenn der Kosinus des Winkels γ zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ durch den folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\cos\gamma = \frac{\varkappa^2 - 1}{\varkappa^2 + 1} \frac{\omega_H^2 + \omega_E^2}{2\omega_H \omega_E}, \tag{21}$$

wo $\varkappa$ eine rationale Zahl bedeutet. Dann besteht nämlich zwischen den Frequenzen ω_1 und ω_2 die Beziehung:

$$\omega_1 = \varkappa \omega_2. \tag{22}$$

Bemerkenswert ist, daß der Fall $\cos\gamma = 0$, wo die Felder aufeinander senkrecht sind, bei beliebigen Werten der Feldstärken zu den entarteten Fällen gehört, indem hier $\omega_1 = \omega_2$ ist. Interessant ist auch der Fall, daß die Felder parallel sind und $\omega_E = \omega_H$ ist. Wenn die Felder die gleiche Richtung haben, ist dieser Fall für $\varkappa = \infty$ erfüllt. Dann ist $\omega_2 = 0$, so daß $\mathfrak{P}$ im Raum feststeht. Bei entgegengesetzter Richtung der Felder ist $\varkappa = 0$, und $\mathfrak{U}$ steht fest.

University of Michigan, 31. Dezember 1923.

Über die Chemilumineszenz und die Energieumwandlungen bei der Oxydation des Phosphors.

Von **A. Petrikaln** in Riga.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1924.)

1. Die bei der Oxydation des weißen Phosphors auftretende Strahlung wurde schon mehrfach untersucht, denn die Kenntnis ihrer Zusammensetzung, insbesondere das Vorhandensein kurzwelliger ultravioletter Strahlung, könnte einen Einblick in den doch recht komplizierten Mechanismus der langsamen Oxydation geben. Gerade die begleitenden Ionisationserscheinungen konnten bisher keine befriedigende Erklärung finden.

Schon Elster und Geitel[1]) suchten vergebens nach einer kurzwelligen Strahlung; sie konstatierten, daß das Phosphorlicht nach Durchgang durch eine Gipsplatte keine elektrischen Wirkungen ausübte. Derselben Methode bedienten sich auch Meyer und Müller[2]), aber auch ohne Erfolg. Guggenheimer[3]) teilte mit, daß er bei Bestrahlung einer photographischen Platte durch schwarzes Papier nie, auch nicht bei Expositionen von mehreren Tagen, eine Einwirkung erzielt hätte.

2. Im Jahre 1912 gelang es uns[4]), durch direktes Photographieren des Spektrums mit einem Quarzspektrographen festzustellen, daß die Strahlung des oxydierenden Phosphors ein ultraviolettes Spektrum besitzt, das bis 238 mμ reichte. Die Spaltbreite konnte damals nicht enger als 0,25 mm genommen werden, denn bei dieser Breite war die Lichtstärke unter den Schwellenwert der photographischen Platte gesunken. Bei Expositionen bis 100 Stunden war das Spektrum vorhanden, aber so schwach, daß die Reproduktion auf dem Papier nur mittels einer Retusche stattfinden konnte, wie das auch in der genannten Arbeit geschehen ist.

Die Ausmessung erfolgte durch Vergleichung mit dem Eisenbogenspektrum, wobei die Genauigkeit infolge der außerordentlichen Schwäche des Objektes nur einige Ångström-Einheiten betrug.

---

[1]) Wied. Ann. **39**, 321, 1890.
[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 331, 1904.
[3]) Phys. ZS. **5**, 397, 1904.
[4]) M. Centnerszwer und A. Petrikaln, ZS. f. phys. Chem. **80**, 235, 1912.

Das Spektrum wurde damals für ein Linienspektrum gehalten, weil es recht scharfe Ränder der einzelnen Linien aufwies, wurde aber nicht näher untersucht; eine jetzt vorgenommene genauere Untersuchung läßt ziemlich sicher sagen, daß es sich hier um ein Bandenspektrum handelt, mit einer kleinen Bandenbreite von wenigen Ångström-Einheiten. Die nähere Besprechung dieser älteren Aufnahmen im Zusammenhang mit den jetzigen Untersuchungen wird weiter unten folgen.

3. Nach einer langen Unterbrechung konnten die weiteren Untersuchungen erst jetzt wieder aufgenommen werden. Die Versuchsanordnung blieb im Prinzip dieselbe (siehe Fig. 1); der Phosphor wurde auf eine Bleiplatte (4 × 5 cm) mit Rändern aufgebracht und 2 bis 3 cm vom Spalt ins Wasser des zylindrischen Gefäßes *A* gestellt, das innen, um die Wirkung der Phosphorsäure auf die Gefäßwände auszuschließen, mit Paraffin überzogen war. Die Belegung der Bleiplatte erfolgte so, daß sie zuerst in ein Becherglas mit heißem Wasser wagerecht eingestellt wurde und dann von oben kleine Stücke von gereinigtem weißen Phosphor hineingeworfen wurden; der Phosphor schmilzt und beschickt gleichmäßig den Rahmen.

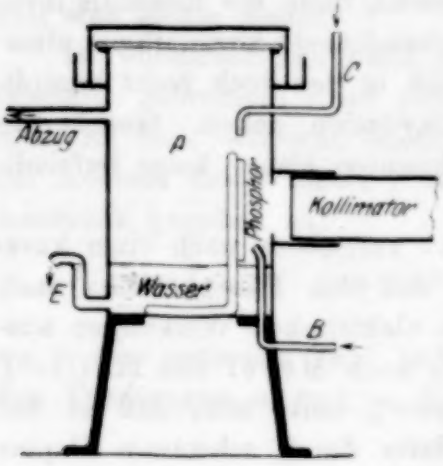


Fig. 1.

Nach dem Erstarren wurde der Phosphorschirm in das Gefäß *A* gelegt, aus dem während der ganzen Zeit mittels einer Wasserstrahlpumpe die Luft ausgesogen wurde, die unten durch ein Röhrchen *B* wieder hinzuströmte; es ließ sich auch erwärmte und mit fremden Dämpfen beladene Luft zuführen. Eine obere Wasserzuleitung *C* gab die Möglichkeit, den Schirm mit Wasser zu bespülen, und ein Überschuß an Wasser konnte durch einen Niveauhalter *E* wieder abfließen. Es kommt oft vor, daß die Temperatur des Phosphors über den Schmelzpunkt steigt, dann schmilzt er, fließt in das Wasser und verbrennt teilweise auf dem Schirm, doch das Arbeiten mit der beschriebenen Apparatur ist vollständig feuersicher, und nur um einen guten Spalt zu schützen, kann man ein Quarzfenster anbringen.

Das obere Ende des Gefäßes *A* wurde mit einer runden Glasplatte verschlossen, welche mit Vaselin luftdicht aufgesetzt war, darauf kam noch ein Metalldeckel, wie aus der Fig. 1 zu sehen ist.

Die abgesogene Luft enthält Ozon und wirkt deshalb sehr stark auf alle Gummiteile ein, die in kurzer Zeit zerstört werden. Um dieses zu vermeiden und auch um die Laboratoriumsluft nicht zu verderben, ist es sehr ratsam, unmittelbar an das Gefäß *A* ein paar Waschflaschen anzuschließen, die mit kleinzerschnittenen Gummistücken gefüllt sind; solch eine Vorrichtung absorbiert das Ozon vollständig.

Der langen Expositionszeiten wegen, die bis 100 Stunden und noch mehr betragen, muß der Bleischirm mit einer Schicht von 3 bis 4 mm Dicke belegt werden.

4. Die Dispersion des Quarzspektographen wurde diesmal viel kleiner gewählt; früher hatten die Linsen etwa 30 cm Fokuslänge für Natriumlicht, jetzt nur 15 cm, so daß die Gesamtlänge des

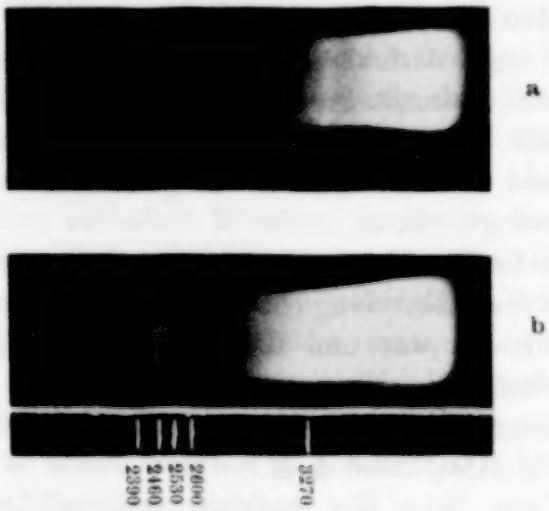


Fig. 2. *a* kurz kopiert, *b* lang kopiert.

Spektrums mehr als dreimal kleiner ist. Die durch das Cornusche Prisma ausgenutzte Linsenfläche betrug 16 cm². Die erhaltenen Photographien waren genügend kräftig, so daß man schon befriedigende Papierkopien davon erhalten konnte. Fig. 2 zeigt solch eine Aufnahme bei 0,1 mm Spaltbreite und 100 Stunden Exposition. Merkwürdigerweise zeigten die jetzigen Photographien ein anderes Aussehen als die früheren Aufnahmen bei einer größeren Dispersion; es waren immer nur fünf Banden vorhanden, und auch einige Aufnahmen mit einer Spaltbreite von 0,05 mm zeigten in bezug auf die innere Struktur der Banden keine Unterschiede. Nicht die geringste Spur von einer Zerlegung konnte beobachtet werden.

Ein genauerer Vergleich zwischen den Aufnahmen vom Jahre 1912 bei einer größeren Dispersion und der jetzigen zeigte die Tatsache,

daß die Banden, die früher gemessen wurden, in folgende fünf Gruppen eingeteilt werden können:

$$\text{I}\begin{cases}2381\\2387\\2398\end{cases}\quad\text{II}\begin{cases}2454\\2458\\2474\end{cases}\quad\text{III}\begin{cases}2507\\2517\\2531\end{cases}\quad\text{IV}\begin{cases}2587\\2597\\2613\end{cases}\quad\text{V etwa 3339.}$$

Jede von diesen Gruppen liegt vollständig in den Grenzen der jetzigen fünf Banden. Eine Berechnung zeigte, daß die jetzigen Banden nicht durch Zusammenfließen der oben angeführten schmalen Banden entstanden sind, denn bei einer Spaltbreite von 0,05 mm sollten sie vollständig getrennt werden, schlimmstenfalls sollten die Banden merkliche Inhomogenität zeigen.

Es ist klar, daß wir es mit zwei verschiedenen Spektren zu tun haben; die jetzigen stark entwickelten Banden verdecken vollständig die schmalen Banden, die in früheren Aufnahmen bei größerer Dispersion erhalten worden sind.

Eine Reihe von Aufnahmen mit einem großen Quarzspektrographen mit 60 cm Fokuslänge der Linsen, bei einer Spaltbreite von 0,5 mm und mehr als 100 Stunden Exposition, zeigten nicht die geringste Spur von den schmalen Banden, denn auch sie waren unter den Schwellenwert gesunken.

Die jetzigen breiten Banden traten in früheren Aufnahmen deshalb nicht auf, weil die Lichtmenge bei stärkerer Dispersion auf eine größere Fläche verteilt war und infolgedessen unter dem Schwellenwert der Platte lag.

Die ungefähren Lagen der Schwerpunkte der fünf Banden sind 3270, 2600, 2530, 2460, 2390 Å.-E.

5. Es war nun jetzt die Aufgabe gestellt, den Ursprung der Lichtemission zu finden, und dazu lag es nahe, die Spektren des Phosphors und seiner Sauerstoffverbindung P_2O_5 mit den Aufnahmen der Chemilumineszenz zu vergleichen.

In Eders Atlas[1]) ist das Bogenspektrum von Phosphorpentoxyd abgebildet, das sowohl das Bandenspektrum von Pentoxyd als auch das Linienspektrum des Phosphors selbst enthält; in diesem Spektrum erkennt man sofort das eben beschriebene Bandenspektrum der Chemilumineszenz; nicht nur die Lage der Banden, sondern auch die Intensitäten stimmen überein.

Bei einer näheren Betrachtung der Ederschen Aufnahme bemerkt man auf dem kontinuierlichen Hintergrund der breiten Banden mehrere schmale, deren Lage durch folgende Wellenlängen angegeben ist: eine Bande mit sehr komplizierter Struktur von 3286 bis 3246,

[1]) Eder und Valenta, Atlas typ. Spektren, Tab. 31, 8.

dann bei 2635, 2625, 2611, 2597, 2588, 2571, 2477, 2464, 2454, ferner eine Gruppe, welche bei 2397 und 2385 Maxima zeigt. Eine Reihe von ihnen fällt mit den gemessenen überein, hauptsächlich mit den Banden der Gruppe I, II, IV und V.

Dagegen hat der Phosphordampf in dieser Gegend zwei starke Doppellinien mit den Wellenlängen 2555,00, 2553,37 und 2535,74, 2534,12, die charakteristisch für das Bogen- und Funkenspektrum sind, aber die in keinem Falle beobachtet wurden. Es ist sicher, daß wir in dem Lumineszenzspektrum des oxydierenden Phosphors die Bandenemission von Phosphorpentoxyd vor uns haben. Die Edersche Aufnahme zeigt von 2350 Å an nach kürzeren Wellen hin keine merkbare Banden- oder Linienemission mehr, das soll nun bedeuten, daß mit der Quarzoptik keine Aussichten bestehen, weiter vorzudringen; dabei ist eine Tatsache sicher, daß die durch Quarzoptik photographierte kurzwellige Strahlung weder für die Ionisation noch für die Ozonbildung verantwortlich ist.

6. Schon im Jahre 1904 hatte Harms[1]) die Meinung ausgesprochen, daß die die Oxydation begleitenden Lichterscheinungen ultraviolette Strahlen enthalten könnten, die ihrerseits ionisierend und ozonisierend wirken. Zehn Jahre später zeigt Blanc[2]), daß die Luft, welche sich hinter einem Schirm aus sehr dünner Metallfolie (0,4 μ Al oder 0,08 μ Au) befindet, ionisiert ist ungeachtet dessen, daß zwischen der Folie und dem Phosphor ein elektrisches Feld erzeugt war. Das könnte auf die Existenz einer kurzwelligen Strahlung hindeuten, denn es ist kaum möglich anzunehmen, daß die Ionen durch die Folie hindurchdiffundieren können.

Richarz und Schenk[3]), Guggenheimer[4]) und andere Forscher suchten die Ionisation und Ozonisierung auf andere Ursachen zurückzuführen, jedoch ihre Vorstellungen reichen nicht aus, um die Gesamtheit der Erscheinungen befriedigend erklären zu können. Diese Unstimmigkeiten veranlaßten mich, theoretische Untersuchungen anzustellen, ob solch eine kurzwellige Strahlung, die für die Ionisation ausreicht, in diesem Fall energetisch möglich sei. Daß die Oxydationsreaktion in zwei Stufen verläuft, wird allgemein anerkannt; die erste Stufe führt vom Phosphor zu seinem Trioxyd, und die zweite vom Trioxyd zum Pentoxyd. Die zweite Stufe zeigt alle charakteristischen Erscheinungen der Phosphoroxydation, jedoch verläuft sie ohne Ozon-

[1]) Jahrb. d. Radioakt. **1**, 299, 1904.
[2]) C. R. **158**, 1492, 1914.
[3]) Berl. Ber. 1903, 8. 1102.
[4]) Phys. ZS. **5**, 397, 1904.

bildung. Thorpe und Tutton[1]), Schenk, Mihr und Bantien[2]), Scharf[3]) haben reines Phosphortrioxyd hergestellt und die Oxydationserscheinungen genau beobachtet. Man erhält dann die typischen Leuchterscheinungen und die Ionisation; aber merkwürdigerweise keine Ozonbildung. Das deutet klar darauf hin, daß die Ozonbildung an die erste Oxydationsstufe gebunden ist.

Bevor ich zu den thermochemischen Auseinandersetzungen übergehe, möchte ich einen mikroskopischen Versuch anführen, auf den ich in der Literatur keinen Hinweis finden konnte. Legt man ein winziges Stückchen weißen Phosphors unter das Deckgläschen und betrachtet durch ein Mikroskop bei einer mäßigen Vergrößerung den Rand des Phosphors, so beobachtet man einen großen Schwarm von kleinen Teilchen, die eine eckige Struktur aufweisen. Sie befinden sich alle in einer lebhaften Brownschen Bewegung; das sind Teilchen von festem Phosphorpentoxyd, die sich aus der Gasphase enorm schnell herauskristallisieren, um schon im nächsten Augenblick, dank der Anwesenheit von Wasserdampf, zu verschwinden, denn die flüssige Phosphorsäure bleibt momentan an den Glaswänden haften.

7. Die thermochemischen Daten der Phosphor-Sauerstoffverbindungen sind in der Literatur vorhanden. Die Bildungswärme von Phosphorpentoxyd hat Thomsen[4]) zu 369,9 kcal bestimmt; für die Bildungswärme von Phosphortrioxyd liegt nur eine ältere Bestimmung von Berthelot[5]) vor, nämlich 74,8 kcal. Dieser Wert wird wohl kaum genau sein, doch ist er für unsere Zwecke ausreichend.

Die Bildungsenergie des Phosphorpentoxyds aus dem Trioxyd würde folgende sein:

$$2[P] + {}^5/_2[O_2] = P_2O_5 + 369{,}9\ \text{kcal}$$
$$2[P] + {}^3/_2[O_2] = P_2O_3 + 74{,}8\ \text{„}$$
$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5 + 295{,}1\ \text{kcal}.$$

Man berechnet die Bildungsenergie für eine Molekel nach der Formel

$$k \,.\, Q = N h \nu,$$

wo $Q = 295{,}1$ kcal, $k = 41842 \,.\, 10^6$ Erg, $N = 6{,}06 \,.\, 10^{23}$,
$h = 6{,}55 \,.\, 10^{-27}$ Erg.sec

und ν die Frequenz derjenigen Strahlung bedeutet, für welche das Energiequant gleich der Bildungsenergie für eine Molekel ist, so bekommt man die Wellenlänge der Äquivalentstrahlung zu 965 Å.-E. Sie liegt also in der Ultra-Schumann-Region.

[1]) Journ. chem. Soc. **57**, 445, 1890; **59**, 1901, 1891. — [2]) Chem. Ber. **39**, 1506, 1906. — [3]) ZS. f. phys. Chem. **62**, 179, 1908. — [4]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **2**, 226 (Landolt-Börnstein). — [5]) Ann. chim. phys. (5) **15**, 208, 1878.

Nach Hughes[1]) ist die Frequenz vollständig ausreichend, um die Luft ionisieren zu können. Andererseits schwanken die Ionisationspotentiale für Sauerstoff und Stickstoff, die in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen angeführt sind, recht stark, aber im allgemeinen haben sie etwas größere Werte im Vergleich mit dem Potential der Strahlung 965 Å. Es fehlt also ein kleiner Bruchteil an Energie bis zu dem Ionisationspotential von Sauerstoff.

Die ionisierte Sauerstoffmenge ist im Vergleich zu der in die Reaktion getretenen recht gering, nämlich von der Größenordnung $10^{-6} - 10^{-7}$, wie das Harms[2]) und Bloch[3]) festgestellt hatten. Haber und Zisch[4]) haben nun bei der Einwirkung des Chlors auf Hg-Dämpfe gezeigt, daß das Energiequant durch die Translationsenergie ergänzt werden kann, wenn es für einen Vorgang nicht ausreicht; dieser Befund wurde auch glänzend an der Fluoreszenz der Metalldämpfe von Cario und Frank[5]) bestätigt. Hierdurch würde die verhältnismäßig geringe Ionisation ihre Erklärung finden, denn die Ergänzung des Energiequants ist durch Wahrscheinlichkeitsgesetz an eine thermische Mindestenergie gebunden.

Die Hauptmenge der Riesenenergie, die bei der Oxydation frei wird, wird demnach in Translationsenergie umgewandelt, was in der starken Erwärmung zutage tritt. Nur ein kleiner Teil kommt als Ionisierungsenergie, ultraviolette Bandenemission des Phosphorpentoxyds und eine kontinuierliche Emission über das ganze Spektrum zur Verteilung. Auch der so oft angeführte Unterschied zwischen langsamer Phosphor- und Schwefeloxydation, die sich ohne Ionisation vollzieht, ist verständlich, denn die Bildungswärme für SO_2 beträgt etwa 70 kcal, was einer Äquivalentstrahlung von 4060 Å.-E. entspricht; solch eine Strahlung ist bekanntlich unfähig, eine Ionisation hervorzurufen.

8. Jetzt kehren wir noch zu der ersten Stufe der Phosphoroxydation zurück, zu der Bildung des Phosphortrioxyds. Wie schon früher betont wurde, ist die Ozonbildung an die erste Stufe gebunden. Dafür sprechen auch die Untersuchungen von van 't Hoff und Harms, welche konstatierten, daß die sich bildende Ozonmenge von derselben Größenordnung wie die in Reaktion getretene Sauerstoffmenge ist. Die Bildungsenergie des Phosphortrioxyds ist so klein, daß die Frequenz der entsprechenden Äquivalentstrahlung bei weitem nicht ausreicht, um auf photochemischem Wege die Entstehung des Ozons zu erklären. Ihre Bildung muß einen rein chemischen

[1]) Nature **91**, 450, 1913. — [2]) A. a. O. — [3]) C. R. **137**, 1040, 1903. — [4]) ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922. — [5]) Ebenda **17**, 202, 1923.

Ursprung haben, denn hierdurch läßt sich auch gleichzeitig die merkwürdig kleine Bildungsenergie des Phosphortrioxyds erklären.

Man könnte sich die Reaktion folgendermaßen vorstellen:

$$P_2 + O_2 + [O + O] + O_2 = P_2O_3 + O_2 + 74{,}8 \text{ kcal}.$$

Es treten auf der linken Seite nur Sauerstoffmolekeln in die Reaktion ein, während auf der rechten eine Molekel O_3 entstanden ist, die in sich bekanntlich enorme Energie birgt. Dazu muß eine Sauerstoffmolekel gespalten werden, wofür beträchtliche Energie nötig ist, die in der Ozonmolekel wieder zum Vorschein kommt.

Würde bei der Oxydation des Phosphors nicht molekularer, sondern atomarer Sauerstoff einwirken, so würde die Bildungsenergie des Trioxyds außerordentlich groß sein.

9. Zum Schluß mögen noch einige Worte über das vielbearbeitete und immer noch ungelöste Problem des kritischen Oxydationsdruckes gesagt werden. Diese Erscheinungen, die so charakteristisch für die Oxydation des Phosphors und einiger seiner Verbindungen sind, sind wohl sicher in der Natur auch bei einer großen Zahl anderer Stoffe in der Gasphase vorhanden, nur die Unbequemlichkeit der Beobachtung, infolge Fehlens von Leuchterscheinungen, entzieht sie unserer Aufmerksamkeit. Die bekannte Tatsache, daß der Phosphor selbst sowie auch einige seiner Verbindungen im Sauerstoff von bestimmtem Druck normal verdampfen können ohne in Reaktion zu treten, zeigt wohl deutlich, daß die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung eher in der Beschaffenheit der Sauerstoffmolekel selbst zu suchen ist, als in den sich oxydierenden Stoffen. Es wäre demnach von größtem Interesse, sämtliche Oxydationen in der Gasphase zu untersuchen, denn es ist sehr möglich, daß man nur auf solchem Wege eine Lösung für die bisher rätselhafte Erscheinung des kritischen Druckes wird finden können.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

Berichtigung zu der Arbeit: Die chemische Valenz der Metalle als Energiefrage. Von H. G. Grimm und K. F. Herzfeld[1]). In der genannten Arbeit sind leider einige Fehler stehengeblieben, und zwar:

S. 142, Z. 12 v. oben. Es muß heißen: Sc statt Se.
S. 142, Anm. 4. Es muß heißen: Ag^+ statt Hg^+.
S. 154, Z. 4 v. oben. Es muß heißen: „Ersteres" statt „Erstens".
S. 156, Tab. 7, Z. 1 v. oben Es muß heißen: M_2Se statt M_2S.
S. 159, Tab. 8, Z. 3 v. oben: Die Ziffern —38 und —69 unter MO und MS sind zu streichen.
S. 163, Z. 2 der Tabelle von oben: Unter Al muß es heißen $\sim +14$ statt $\sim +114$.
S. 165, Z. 12 bis 17 gehören an den Anfang der Zusammenfassung.

[1]) Z. f. Phys. **19**, 141, 1923.

Zur Grundlegung der „Quantentheorie".

Teil I[1]).

Von **H. A. Senftleben** in Breslau.

(Eingegangen am 13. November 1923.)

Um zu einer Theorie der Materie zu gelangen, die gewisse Erscheinungen wie die thermischen und chemischen zu erklären und auf eine einheitliche Wurzel zurückzuführen gestattet, ist es notwendig, mit der Anschauung zu brechen, daß die Materie kontinuierlich in ein zur Beschreibung dienendes Raum–Zeitkontinuum eingelagert ist, sondern man muß annehmen, daß die Materie in Gesamtheiten von abzählbar vielen einheitlichen Bausteinen von verhältnismäßig wenigen Arten diskontinuierlich vorliegt. Zu diesen sind zunächst in der Hauptsache die Moleküle, die Elementarbestandteile der chemischen Stoffe zu rechnen, die selbst wieder als Systeme von gewissen Substanzelementen aufzufassen sind, durch deren Umgruppierung die Moleküleinheiten sich unstetig sprunghaft ineinander verwandeln. Dabei ist übrigens die Annahme der Existenz von unwandelbaren Substanzelementen eine Hypothese, die als „Atomismus" bekannt, schon vor der Klärung der chemischen Erscheinungen an sich geeignet schien, für den Aufbau eines einheitlichen Weltbildes als Grundlage zu dienen.

Es ist aber bemerkenswert, daß dieser ganze Begriffskomplex der unstetig veränderlichen Molekeleinheit und des unveränderlichen Substanzelements nur in einem sehr losen Zusammenhang mit den Begriffen der hochentwickelten Theorien steht, deren die elektromagnetischen und Gravitationsgesetze bildenden Fundamente man geneigt schien, im Prinzip für eine vollständige Theorie der Materie, d. h. eine Theorie, die alle Erscheinungen restlos mit beliebiger Genauigkeit darzustellen gestattet, als tragfähig zu erachten. Diese Theorien, wie die von Einstein, Mie und Weyl[2]) fußen auf dem Begriff des Feldes und beschreiben die Materie lokal durch Potentiale (d. h. differenzierbare Funktionensysteme mit „Tensor"charakter)

[1]) Erscheint in drei Teilen, von denen der erste (vorliegende) allgemeine Grundlagen bringt, der zweite spezielle Probleme, wie insbesondere die Anwendung der bekannten „Quantisierungsvorschrift" behandelt, während der dritte schließlich als Ergänzung noch eine intime Frage anschneidet und auf eine Theorie der Spektrallinienbreite eingeht.

[2]) Vgl. hierzu Enz. d. Math. Wiss. V, den Artikel Relativitätstheorie von W. Pauli; ferner A. Einstein, Berl. Ber. 1923, S. 23. Über die neueste solche Theorie von Eddington.

in einem vierdimensionalen Raum–Zeitkontinuum. Für die Feldtheorien ist der Begriff des Raum–Zeitkontinuums dem der Materie vorangehend. Das Substanzelement stellt in ihnen ein eigentlich fremdes Element dar, das erst in letzter Linie und als unerheblich in das System eingeführt werden kann.

Es müßte dabei eigentlich als verdächtig auffallen, daß die Feldtheorien sich immer nur bewährt haben, ein beliebig genaues Bild der Welt im großen zu entwerfen, dagegen sich den mit der feineren Struktur der Materie im Zusammenhang stehenden Erscheinungen nicht recht fügen wollten.

Es könnte daher naheliegen, den Grund in der Methode zu suchen und die Methode der Feldtheorien dort zu verwerfen, wo es sich um Erscheinungen handelt, die die feinere Struktur der Materie angehen, wie eben schon die chemischen und thermischen.

Wir wollen im folgenden, um zu einer vollständigen Theorie der Materie zu gelangen, die Methode der Feldtheorien völlig verlassen und im Gegensatz zu der diesen eigentümlichen lokalen Betrachtungsweise eine rein substantielle wählen. Die Fundamente einer solchen können wir nur andeuten: Man geht davon aus, daß die Materie aus einer großen Anzahl von diskreten Elementen besteht, denen die Eigenschaft zukommt, Träger zu sein sowohl der Elektrizität, als auch eines für die Welt im Ganzen unwandelbaren Etwas, das wir Energie nennen. Diese Elemente sind auf folgende Einheiten zurückzuführen, die die Bausteine des Weltalls bilden:

1. das Elektron, charakterisiert durch seine universelle negative elektrische Ladung $-e$ und seine Ruhmasse m;

2. die Elementarkerne, charakterisiert durch eine positive Ladung e $(2e \ldots)$ und eine relativ zum Elektron größere Masse. Ladung und Masse sind dabei für gewisse Eigenschaften gesetzt, die ihre quantitative Bedeutung durch Zurückführung auf meßbare Größen erst in späterem Zusammenhange erhalten.

Diese Elemente fügen sich nun in gewisser Zahl zu Molekelverbänden zusammen, wobei sie innerhalb der Einheit einer Molekel untereinander in einem gewissen Verhältnis der Bindung stehen. Der Begriff der Bindung könnte dabei genügen, den Zustand der Welt völlig zu beschreiben, wenn man nur in jedem Augenblick der Zeit wüßte, in welcher Weise alle Elemente zu höheren Verbänden verbunden sind. Es ist beachtenswert, daß hier nur der Begriff der Zeit, und zwar der der Eigenzeit eines substantiellen Systems notwendig ist, während das Raum–Zeitkontinuum, in das die Materie eingelagert ist, entbehrlich wird.

Es steht diese rein substantiell beschreibende Methode somit in einem merkwürdig gegenläufigen Verhältnis in der Reihenfolge der Begriffsbildung mit der lokal beschreibenden, was etwa durch folgendes Schema dargestellt werden könnte:

				lokal beschreibende Methode	
	(3)	←	2	←	1 Begriffsfolge
	Substanzelemente		Materie		Raum—Zeitkontinuum
Begriffsfolge	1	→	2	→	(3)
	substantiell beschreibende Methode				

Jeder von beiden Methoden ist ein Minimum von Fundamentalbegriffen (1, 2) eigentümlich, während die weitere Begriffsbildung (3), die für die andere Methode gerade die grundlegendste ist, überflüssig wird. So erübrigt sich in der lokal durch Potentiale beschreibenden Methode der Substanzbegriff, während die substantielle das Raum–Zeitkontinuum und damit den eigentümlichen Hilfsbegriff des Koordinatensystems nicht mehr benötigt.

Die beiden Methoden sind aber noch durch einen weiteren Gegensatz zu unterscheiden. Während für die lokal beschreibenden Feldtheorien das Weltgeschehen im Sinne eines strengen Determinnums durch Differentialgleichungen geregelt ist, so daß aus einem gewissen Zustand der Nachbarzustand mit Notwendigkeit sich ergibt, sind für die substantielle Theorie der Molekeln Wahrscheinlichkeitsgesetze als maßgebend anzusehen, so daß von einer gewissen Molekel immer nur gesagt werden kann, daß sie in einer gewissen Zeit mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sich umwandeln wird (wobei das Zeitmaß und die Wahrscheinlichkeit noch näher zu definieren ist). Es sind also die Naturerscheinungen allgemein als statistische Effekte von Gesamtheiten von selbst nicht näher einer Kausalitätsforderung zugänglichen Elementarprozessen der Molekeln anzusehen. Es erweist sich dies (abgesehen von metaphysischen Gründen) als der Methode eigentlich angeglichen und steht in Beziehung und Einklang zu einem unten näher formulierten Satze (S. 130) von der Begrenztheit des mechanischen Messens [1]).

Die Durchführung einer vollständigen Theorie der Materie mit der so angedeuteten substantiell beschreibenden Methode dürfte nun aber bei der großen Zahl der Elementarbausteine und der unabsehbaren Zahl von Möglichkeiten, aus diesen durch verschiedene Bindung

[1]) Definiert man durch solch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz (4) das Zeitmaß, indem man etwa einen radioaktiven Zerfall als Uhr benutzt, so ist es wegen der statistischen Schwankungen immer nur möglich, bis zu einer gewissen Grenze genaue Meßangaben zu machen.

höhere Molekelverbände zu bilden, allgemein eine hoffnungslose Aufgabe sein, solange man nicht ein allgemeines Prinzip kennt, das über die Bindung zu Molekelverbänden und über deren Umwandlung etwas Bestimmtes auszusagen gestattet. Ein solches Prinzip, das sofort die allgemeinen Richtlinien für ein vollständiges Bild des ganzen Weltgeschehens zu geben vermöchte, auf den Grundlagen einer solchen rein substantiellen Beschreibung aufzufinden, dazu dürfte noch jeder Anhaltspunkt fehlen. Doch scheint es möglich, ein Prinzip zu formulieren, das durch die Einführung von Koordinaten, die in den Feldtheorien erschlossenen Gesetzmäßigkeiten bis zu gewissem Grade für die substantiell beschreibende Methode, die den Aufbau der Materie aus Gesamtheiten von Molekeln vollzieht, nutzbar zu machen gestattet. Es mag aber ausdrücklich die Einführung von Koordinaten nur als ein Hilfsmittel betrachtet werden, das im Rahmen dieses Prinzips vermöge eines Grenzprozesses zu benutzen ist, das aber prinzipiell als ungeeignet angesehen werden muß, einer vollständigen Theorie der Materie als Grundlage zu dienen. Nur auf diese Weise dürfte es gelingen, das Prinzip so geeignet zu formulieren, daß die Resultate der Beschreibung durch Koordinaten allgemein nutzbar zu machen sind, ohne daß es notwendig ist, durch Verquickung von heterogenen Elementen alle Ansätze zu einer naturgemäßen und vollständigen Theorie der Materie von vornherein undurchsichtig zu machen, wie das z. B. bei den bisherigen Versuchen zu einer Grundlegung der kinetischen Theorie der Wärme[1]), besonders aber auch bei der landläufigen Auffassung von der unten ausführlich betrachteten Theorie von N. Bohr[2]) zutage treten dürfte.

Zur Auffindung dieses Prinzips kann die Bemerkung hinleiten, daß für solche Erscheinungen besondere Schwierigkeiten bei der Beschreibung durch Koordinaten auftreten, wo die Plancksche Konstante h explizite in den betreffenden Naturgesetzmäßigkeiten auftritt, wie also z. B. beim Strahlungsgesetz. Es könnte scheinen, als ob das Auftreten dieser Konstante der Beschreibung der Vorgänge durch Koordinaten prinzipiell im Wege stünde. — In diesem Sinne könnte das Prinzip folgendermaßen angesetzt werden:

[1]) Über die Schwierigkeiten in der sogenannten statistischen Mechanik vgl. Enz. d. Math. Wiss. IV, den diesbezüglichen Artikel von P. und T. Ehrenfest.

[2]) Vgl. N. Bohr, On the Quant. Theory of Line-spectra. D. Kgl. Dansk. Vidensk. Selsk. Skrifter, P. I, S. 1, oder A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1922, 3. Aufl. Das Unbefriedigende dabei ist die Lostrennung einer „Mechanik“ von der Elektrodynamik, welch letztere aufgegeben wird.

I. Durch die Plancksche Konstante h ist die Möglichkeit, einen Vorgang in Raum und Zeit mit beliebiger Genauigkeit (durch Koordinaten) zu beschreiben, prinzipiell beschränkt, indem h als Faktor für die Genauigkeitsgrenze auftritt, innerhalb deren ein substantieller Punkt mit einem Raum–Zeitpunkt als koinzidierend angesehen werden kann.

Dieser Satz hat nur dann einen bestimmten physikalischen Sinn, wenn man sich auf ein geeichtes kartesisches [1]) Koordinatensystem bezieht, wo die Einheiten des Raum–Zeitmaßes absolut festgelegt sind, weil sonst die Genauigkeit von der willkürlichen Wahl der Maßeinheit abhinge.

Es müssen also etwa im Maßsystem cm g sec die Einheiten durch gewisse universelle Konstanten auf natürliche Einheiten zurückgeführt werden können. Es seien als diese maßgebenden universellen Konstanten [2]) angenommen: $c =$ Extremsignalgeschwindigkeit, $e =$ Elementarladung, $m =$ Ruhmasse des Elektrons, wo im Maßsystem cm sec g gesetzt sein soll:

$$\left.\begin{aligned} c &= 3{,}00 \,.\, 10^{10}\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}, \\ e = 4{,}77 \,.\, 10^{-10}\,\mathrm{g^{1/2}\,cm^{3/2}\,sec^{-1}}, &\quad m = 8{,}99 \,.\, 10^{-28}\,\mathrm{g}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Dann sind die natürlichen Einheiten des Raum–Zeitmaßes:

$$l_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2{,}82 \,.\, 10^{-13}\,\mathrm{cm}, \quad t_0 = \frac{e^2}{mc^3} = 9{,}41 \,.\, 10^{-24}\,\mathrm{sec}.$$

Sind auf diese Weise die Maßeinheiten natürlich geeicht, so definiert die Plancksche Konstante

$$h = \eta \frac{e^2}{c} \tag{2}$$

eine unbenannte Zahl η und damit auch z. B. die absolute Länge $l_0 \eta^2 = h^2/mc^2$. Wir haben also anzunehmen, daß, wenn die kartesischen Koordinatendifferenzen kleiner werden als ein gewisses Vielfaches dieser durch die Konstante h definierten Länge, die Möglichkeit einer Unterscheidung aufhört. Es kann dies offenbar so aufgefaßt werden, daß mit zunehmender Genauigkeitsforderung jedes materielle Bezugssystem (Maßstab oder Uhr) unbrauchbar wird wegen seiner unkontrollierbaren eigenen Schwankungen. Es wären dann also die Schwankungen im Meßgerät durch die Größe h bedingt, was

---

[1]) Für eine allgemeinere Koordinatenwahl könnte es dann noch auf den metrischen Fundamentaltensor und den nach Weyl darin verfügbaren Faktor ankommen.

[2]) Von der Gravitationskonstanten $k = 6{,}67 \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{g^{-1}\,cm^3\,sec^{-2}}$ glauben wir hier absehen zu dürfen, da sie nur im Makrokosmos eine explizite Rolle spielt.

jedenfalls dadurch zustande kommen wird, daß diese erst ein thermodynamisches bzw. statistisches Gleichgewicht ermöglicht und für ein solches dann in fester Beziehung zu den übrigen Konstanten steht. — Ein idealisierter schwankungsloser Kontinuumkörper ist unter natürlichen Verhältnissen der Materie als Bezugssystem also ebenso zu verwerfen, wie ein solcher Körper in Verbindung mit der im statistischen Gleichgewicht befindlichen Materie aus thermodynamischen Gründen abzulehnen ist, durch den es gelänge, einen Mechanismus zu schaffen, der die Schwankungserscheinungen zu einer systematischen Entropieverminderung eines adiabatisch abgeschlossenen thermodynamischen Systems ausnutzen könnte [1]).

Aus dem so formulierten Prinzip folgt nun sofort, daß jeder Vorgang in einem System mit genügender Näherung durch Koordinaten beschrieben werden kann, wenn die in Betracht kommenden kartesischen Koordinatendifferenzen nur hinreichend oberhalb einer gewissen Grenze bleiben, womit die mit Koordinaten beschreibende Methode für die Welt im großen gewährleistet ist.

Nehmen wir aber nun an, daß es möglich ist, die Plancksche Konstante h im Verhältnis zu den drei „maßgebenden" Konstanten $c e m$ unabhängig von diesen zu variieren, d. h. eine virtuelle von der natürlichen verschiedene Welt vorzugeben, in der die Naturkonstanten veränderte Werte haben, so müßte sich in dieser auch die Grenze für die Anwendbarkeit der Beschreibung durch Koordinaten entsprechend verändern. Insbesondere müßte gelten:

II. Bei einer Abnahme der Konstanten h nach Null ist es mit zunehmender Genauigkeit möglich, einen Vorgang in einem materiellen System durch Koordinaten zu beschreiben.

Dieser Satz wird noch durch die Angabe einer gewissen Grenze vollständig bestimmt, indem anzunehmen ist, daß gewisse kleinste Bestandteile der Materie, wie die Elektronen und Kerne — (es brauchen letztere nicht notwendig elementar zu sein) — Grenzfälle darstellen, die selbst nicht mehr näher durch Koordinaten zu beschreiben sind:

III. Die Elektronen und Kerne können bei der Koordinatenbeschreibung im limes $h = 0$ als substantielle Punkte angesehen werden, die für jeden Augenblick nur mit einem einzigen Raumpunkt koinzidieren.

Diese beiden Sätze dürften eine ausreichende Erklärung geben für die Rolle, die die Mechanik in der Molekular- und Atomtheorie

[1]) Vgl. M. v. Smoluchowsky, Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes. Göttinger Vorträge, Leipzig 1914, S. 109.

spielt, indem alle Molekeln im limes $h = 0$ als mechanische Systeme von substantiellen Punkten in Raum und Zeit beschrieben werden können. Es wird damit erreicht, daß dann gewisse von h unabhängige Größen und Funktionen aus der Dynamik übernommen werden können.

Zusammenfassend ließe sich die Leistung des oben formulierten Prinzips auch folgendermaßen kennzeichnen. Die beiden Methoden der „substantiellen" Beschreibung einerseits und der Beschreibung durch Koordinaten, die ihre Ausgestaltung in den lokal beschreibenden Feldtheorien findet, andererseits führen zu zwei Bildern der Welt, von denen aber das letztere im kleinen prinzipiell ungetreu ist. Es kann aber das erstere vollständigere Bild mit diesem zur Deckung gebracht werden, wenn der für die Struktur der Materie im kleinen wesentlichen Konstanten h nach Null abnehmende Werte zuerteilt werden. — Wird hierbei h allein verändert, so wird allerdings — wie unten ausgeführt — die Materie in ihrem Bilde aus dem Zustande des Gleichgewichts, wofür gerade das Verhältnis von h zu den e und m eine wesentliche Rolle spielt[1]), herausgebracht werden. Gleichgewicht vorausgesetzt, müßten also diese zusammen mit h nach Null konvergieren, so daß schließlich für $h = 0$ die Materie zu einem thermisch und chemisch undifferenzierten Brei degenerieren würde, so wie sie aber gerade vorzüglich geeignet ist zu einer Beschreibung durch Potentiale in einem allgemeinen Raum–Zeitkontinuum von vier Dimensionen.

[Es kann hier vielleicht bemerkt werden, daß von diesem Standpunkt aus gegen die Theorie von Weyl nicht mehr als Einwand[2]) erhoben werden kann, daß nach ihr keine von der Vorgeschichte unabhängige Frequenzen — als welche die Spektrallinien zu deuten waren — bestehen können, da die Weylsche Theorie nur für $h = 0$ gilt, in welchem Falle aber auch die Existenz von Spektrallinien mit fester von der Vorgeschichte unabhängiger Frequenz überhaupt aufhören dürfte (vgl. hierzu unter Teil III das über die Breite der Spektrallinien Gesagte).]

Theorie der frei beständigen Molekeln: Im folgenden wollen wir uns auf frei beständige Molekelverbände beschränken, bei denen die Bindung mit den übrigen Elementen der Welt nur summarisch in Rechnung zu setzen ist, und die als abgeschlossene Systeme aus einer gewissen Zahl von Elementen, die neben ihrer

[1]) Vgl. S. 131 und 142.

[2]) Vgl. S. 127, Anm. 2. Der Einwand stammt von A. Einstein, Berl. Ber. 1918, S. 478. Er dürfte übrigens auch die Eddingtonsche Theorie treffen, da diese die Weylsche (nicht-Riemannsche) Geometrie übernimmt.

Masse durch ihre Ladung εe (wo $\varepsilon = -1, +1, 2$ usf. ist) charakterisiert sind, behandelt werden können. Als solche kommen die freien Moleküle und Atome der chemischen Stoffe, sowie auch die nicht elementaren Kerne, d. h. die von den sogenannten äußeren Elektronen entblößten chemischen Atome in Frage. Das selbständige Atom der chemischen Stoffe, für das hier lieber die Bezeichnung „Einkernmolekel" benutzt werden möge, ist dabei insbesondere beim Absehen von den radioaktiven Umwandlungen des Kernes (nach Rutherford und van den Broek) als ein System von einem Kern von überwiegender Masse und einer positiven Ladung εe und ε' Elektronen anzunehmen, wo die Kernladungszahl ε die Ordnungszahl des Atoms im System der chemischen Elemente ist und für die elektrisch neutrale Molekel gleich ε' ist.

Da nun die einzelnen Elemente im System einer Molekel in sehr verschiedener Weise gebunden sein können, so kann die Molekel in vielen Zuständen vorliegen, von denen jeder durch das System der Bindungen der Elemente charakterisiert ist und wo jedem ein ganz bestimmter Energiewert ε der Molekel zukommt. Dabei soll zwischen Energie ε und Masse μ allgemein die Relation als gültig angenommen werden:

$$\varepsilon = \mu c^2, \tag{3}$$

wo c die Extremsignalgeschwindigkeit. Die Zustände der Molekeln werden dabei bezüglich ihres Energiewertes zwischen zwei Grenzen eingeschlossen liegen, wo die untere Grenze der stabile Normalzustand der Molekel sein wird, während als obere Grenze die Auflösung der Molekel in ihre einzelnen frei beständigen Elemente in Betracht kommen wird. Für diese könnte in (3) für μ die Summe aller Ruhmassen angesetzt werden, doch dürften dann über diese Grenze hinaus noch Zustände größerer Energie anzunehmen sein [1]). Zwischen diesen Grenzen bestehen unter anderem für Molekeln, die aus mehr als zwei Elementen bestehen, dann noch Zustände, in denen nur einzelne Elemente losgetrennt sind und die Molekel in diese freien Elemente und ein ionisiertes Restsystem zerfällt.

Als Bindung [2]) eines Elementes im System einer Molekel kann nun (bis auf eine additive Konstante) die Energiemenge verstanden werden, die dem System zur Lostrennung des betreffenden Elementes

---

[1]) Vgl. diesbezüglich N. Bohr, On the Quant. Theory of Line-spectra, P. II, S. 98.

[2]) Vgl. die Analogie mit der Definition der chemischen Affinität von van 't Hoff. Den Begriff Bindung im Sinne des in der Chemie üblichen gebraucht auch N. Bohr, Phil. Mag. 26, 3, 1913.

gerade zugeführt werden muß. Mit einer solchen Erklärung ist aber über die Bindung nur in dem Falle eindeutig bestimmt, wo das Restsystem nur in einem Zustande vorkommen kann, wie das bei einer nur aus zwei Elementen bestehenden Molekel der Fall ist. Im allgemeinen Falle, wo das Restsystem verschiedene Zustände annehmen kann, ist zur eindeutigen Bestimmung noch eine Aussage über das Restsystem notwendig. Dies scheint nur dadurch möglich, daß von gewissen Vorgängen eben anzunehmen ist, daß das Restsystem in den Bindungen seiner Elemente unverändert bleibt. (So ist z. B. im Bohr-Rutherfordschen Atom bei gewissen Vorgängen der Kern als unverändert zu betrachten, die sich deutlich im Charakter unterscheiden von solchen Vorgängen, bei denen die Veränderungen auch den Kern betreffen.)

Es ist nun die wesentliche Annahme zu machen, daß die Zustände einer Molekel, in denen sie in Wirklichkeit vorkommt, eine diskrete[1]) Mannigfaltigkeit bilden. Da jedem Zustand Z_μ dabei ein ganz bestimmter Energiewert ε_μ zukommt, so bilden die wirklich vorkommenden Energiewerte daher auch eine diskrete Folge. Es ist dies eine Eigentümlichkeit, die der substantiellen Beschreibung angemessen und für sie einfach ist, die aber bei einer Beschreibung durch Koordinaten in Raum und Zeit ganz fremdartig wäre. Im Sinne des Grundsatzes II ist dann anzunehmen, daß die Existenzfähigkeit der Zustände von der Konstanten h abhängt, und daß die zwischen zwei festen Energiewerten liegenden existenzfähigen Zustände mit abnehmendem h an Zahl stets zunehmen, so daß sie schließlich im limes $h = 0$ beliebig dicht liegen und die diskrete Folge ihrer Energiewerte als eine kontinuierliche aufgefaßt werden kann. Dies soll noch durch eine nähere Annahme präzisiert werden:

IV. Eine diskrete Mannigfaltigkeit von existenzfähigen Zuständen ist stets wieder in der diskreten Mannigfaltigkeit der existenzfähigen Zustände derselben Molekel für einen veränderten Wert von h enthalten, wenn in dieser ceteris paribus h ersetzt wird durch h/m, wo m eine ganze Zahl ist.

Es bedeutet dies mit anderen Worten, daß bei einer solchen Abnahme von h nach reziprok ganzzahligen Vielfachen eines Ausgangswertes die existenzfähigen Zustände erhalten bleiben und zwischen die ursprünglichen sich nur neue einschalten.

---

[1]) Vgl. N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1 ff., 1913. Diese so fruchtbare Annahme ist experimentell mannigfacher direkter und indirekter Prüfungen fähig; insbesondere J. Franck, Phys. ZS. **20**, 132, 1918.

Zwischen den einzelnen existenzfähigen Zuständen einer Molekel sind nun Übergänge unter Abgabe oder Aufnahme von Energie möglich, insbesondere unmittelbar in Gestalt von Lichtstrahlung, wobei dann $-\Delta\varepsilon = \varepsilon_\mu - \varepsilon_\varrho$ die Energie der beim Elementarvorgang der Umwandlung $Z_\mu \rightarrow Z_\varrho$ emittierten Strahlung. Die Übergänge können spontan erfolgen unter Emission ($-\Delta\varepsilon > 0$), wobei die Molekeln Zuständen kleinerer Energie zustreben. Werden alle Zustände, die durch spontane Emissionsprozesse ineinander übergehen können, in eine Gruppe zusammengefaßt, so kann die Gesamtheit aller Zustände einer Molekel dann entweder eine Gruppe bilden oder in mehrere solcher Gruppen zerfallen.

Für die spontanen Umwandlungen sei nun ein Wahrscheinlichkeitsgesetz[1]) folgender Art als gültig angenommen: Es sei eine Gesamtheit von sehr vielen gleichartigen Molekeln (ohne besondere äußere und gegenseitige Beeinflussung) vorgegeben. Es sei zur Zeit $t = t_0$ N_μ die Zahl der Molekeln im Zustande Z_μ befindlich. Von diesen werden zur Zeit $t = t_0 + \Delta t$ nur noch $N_\mu + \Delta N_\mu < N_\mu$ vorhanden sein, indem $-\Delta_\varrho N_\mu$ inzwischen spontan nach Zuständen Z_ϱ kleinerer Energie übergegangen sind. Es seien dann folgende Größen durch den simultanen Grenzübergang $\Delta t \rightarrow 0$, $N_\mu \rightarrow \infty$ unabhängig von N_μ und Δt, nur abhängig von den Zuständen und der Zeitmessung zu definieren:

$$\operatorname*{limes}_{N_\mu \rightarrow \infty \; \Delta t \rightarrow 0} -\frac{1}{N_\mu}\frac{\Delta N_\mu}{\Delta t} = A_\mu, \tag{4a}$$

wo $1/A_\mu$ die „mittlere Lebensdauer" von Z_μ darstellt, und

$$\operatorname*{limes}_{N_\mu \rightarrow \infty \; \Delta t \rightarrow 0} -\frac{1}{N_\mu}\frac{\Delta_\varrho N_\mu}{\Delta t} = A_{\mu\varrho}, \tag{4b}$$

wo $A_{\mu\varrho}$ die (zeitliche) spontane Übergangswahrscheinlichkeit des Überganges $Z_\mu \rightarrow Z_\varrho$ ist. Dabei ist offenbar:

$$A_\mu = \sum\nolimits_\varrho A_{\mu\varrho}, \tag{4c}$$

wo die Summe über alle möglichen Zustände Z_ϱ, die eine kleinere Energie als Z_μ haben, erstreckt werden kann. (Die $A_{\mu\varrho}$ und A_μ sind vom Zeitmaß abhängig, und ihr Wert kann im Maße sec^{-1} irgend eine Zahl sein, wogegen die $A_{\mu\varrho}/A_\mu \leq 1$ unbenannte Zahlen sind.)

Die Energie $-\Delta\varepsilon$ der beim Elementarvorgang einer Umwandlung einer einzelnen Molekel emittierten Lichtstrahlung steht nun in einem sehr einfachen Verhältnis zu den Intensitätsmaxima (s. unten Teil III)

[1]) Ein solches Wahrscheinlichkeitsgesetz nimmt zuerst A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917, als maßgebend an.

(Spektrallinien) des der Molekel eigentümlichen Spektrums. Sieht man nämlich die Molekelgesamtheit, die unter spontaner Strahlungsemission von einem Zustande Z_μ in andere Zustände übergeht, als Ausgangspunkt einer mehr oder weniger homogenen Wellenstrahlung an, so besteht für die optischen Schwingungszahlen

$$\nu = \frac{\text{Wellengeschwindigkeit}}{\text{Wellenlänge}} \tag{5}$$

der Intensitätsmaxima, wenn diese an einem Spektrometer gemessen und mit der in Raum und Zeit rechnenden Wellenoptik auf das Zeitmaß bezogen werden, die Relation:

$$-\Delta\varepsilon = h\nu, \tag{6}$$

wo h die Plancksche Konstante ist. Für diese ist im Maßsystem cm sec g der Wert anzunehmen

$$h = 6{,}54 + 0{,}01 \,.\, 10^{-27}\,\text{erg}\,.\,\text{sec}. \tag{7}$$

Die Gleichung (6) gilt für die Absorption dabei in entsprechender Weise.

Durch (6) ist die Plancksche Konstante definiert, und es kann nun der oben formulierte Grundsatz II zur Anwendung kommen, daß, wenn bei festgehaltenem emc der Konstanten h nach Null abnehmende Werte beigelegt werden, mit wachsender Näherung die Resultate der mit Koordinaten beschreibenden, für die Welt im großen vollauf bewährten Dynamik gelten sollen.

Im Hinblick auf Grundsatz III ist also im limes $h = 0$ die frei beständige Molekel als ein dynamisches System von n elektrisch geladenen Massenpunkten (die Einkernmolekel insbesondere als ein System aus einer positiven Punktladung εe mit überwiegender Masse und ε' Punktladungen $-e$ der Ruhmasse m) nach den Grundsätzen der Elektrodynamik von Lorentz-Einstein in vollem Umfange zu behandeln. Wir wollen ein solches System, das gemäß dem oben formulierten Grundsatz gewisse analoge, im allgemeinen jedoch quantitativ abweichende Eigenschaften, wie die entsprechende wirkliche Molekel besitzt, ihr Modell nennen.

Die zwischen den einzelnen Massenpunkten des Modells ständig wirksamen Kräfte müssen dabei einen Ausgleich finden in einer Bewegung der Ladungen, wobei dann durch die damit bedingten im allgemeinen ungleichförmigen Konvektionsströme ein elektromagnetisches Feld erregt wird, das sich in Gestalt einer Kugelwelle mit der Geschwindigkeit c ins Unendliche ausbreitet.

Im Hinblick auf den erstrebten Zweck, der sich auf den Vergleich der beobachtbaren Eigenschaften, insbesondere der Intensitätsmaxima des Spektrums von Molekel und Modell erstreckt, wollen wir uns hier auf Bewegungen mit oszillatorischem Charakter beschränken, da nur für solche das Modell elektromagnetische Wellen emittieren kann, die bei der spektralen Zerlegung Intensitätsmaxima im Spektrum ergeben. Diese Maxima würden dabei — abgesehen von der durch das beschränkte Auflösungsvermögen des Spektralapparates bedingten Unschärfe — unendlich steil sein, wenn die Oszillationen rein „sinusförmig" mit zeitlich konstanter Schwingungszahl und Amplitude verliefen. Das kann aber für ein Modell in keinem Fall realisiert sein, da infolge der mit den Oszillationen notwendig verbundenen Ausstrahlung ein Verlust von Energie und im allgemeinen auch von Drehimpuls verknüpft ist, was dann nicht nur eine Abnahme der Amplituden, sondern im allgemeinen auch eine ständige Veränderung der Schwingungszahlen im Gefolge haben wird. Das kann unter Umständen so weit gehen, daß der Charakter von Oszillationen überhaupt aufhört. Solange diese Änderungen aber hinreichend langsam verlaufen, so daß durch sie der oszillatorische Charakter der Bewegung nicht zerstört wird, wird das Spektrum dann auch Maxima besitzen, die mehr oder weniger steil verlaufen, je nach dem Grade der Abweichung von reinen „elektromagnetischen Tönen", und denen eine Schwingungszahl ν zukommt, die mit der jeweiligen mechanischen Oszillationszahl ω des Modells übereinstimmt (vorausgesetzt, daß das Modell gegen den Spektralapparat ruht und von einem „Dopplereffekt" abzusehen ist).

Die Oszillationen des Modells werden sich nun stets als Ober- und Kombinationsschwingungen aus einer gewissen Anzahl p von Grundschwingungen der Schwingungszahlen $\omega_1 \dots \omega_p$ darstellen lassen, so daß, wenn $\tau_1^x \dots \tau_p^x$ gewisse Systeme von p ganzen Zahlen sind, und der Zeiger x die Gitterpunkte des p dimensionalen Zahlengitters unterscheidet:

$$\omega^x = \sum_1^p{}_k \omega_k \tau_k^x \tag{8}$$

die Zahlen solcher Schwingungen sind, aus denen die Bewegung zu superponieren ist, indem für die Verrückungsvektoren $\mathfrak{x}_i$ der $i$ten Punktladung (etwa vom Schwerpunkt) des Modells

$$\mathfrak{x}_i = \sum\nolimits_x \mathfrak{a}_i^x \cos 2\pi\omega^x t + \mathfrak{b}_i^x \sin 2\pi\omega^x t \tag{9}$$

ist (die $\sum_x$ kann dabei über alle Gitterpunkte erstreckt werden, doch

genügt es, solche nur zu betrachten, denen eine von Null verschiedene Amplitude zukommt). Aus den χ_i ist dann ein Vektor χ zu bilden:

$$\chi = \sum_1^n z_i \chi_i = \sum \mathfrak{a}^x \cos 2\pi \omega^x t + \mathfrak{b}^x \sin 2\pi \omega^x t, \tag{9a}$$

aus dem sich sämtliche Eigenschaften der ausgesandten Wellenstrahlung, wie Intensität, Polarisation usw. ergeben. Es mag hier noch bemerkt werden, daß die Grundschwingungszahlen $\omega_1 \dots \omega_p$ noch gewissen Transformationen unterworfen werden können. Sind $\overset{*}{\omega}_1 \dots \overset{*}{\omega}_p$ ein anderes System von solchen, so müssen sich die ω^x auch in diesen als lineare Aggregate mit ganzzahligen Koeffizienten $\overset{*}{\tau}{}_i^x$ $i = 1 \dots p$ darstellen:

$$\omega^x = \sum_i \overset{*}{\omega}_i \overset{*}{\tau}{}_i^x.$$

Lautet nun die Transformation

$$\omega_k = \sum_1^p \zeta_{ki} \overset{*}{\omega}_i, \tag{10}$$

so wird:

$$\omega^x = \sum_1^p \tau_k^x \omega_k = \sum_k^p \sum_i^p \tau_k^x \zeta_{ki} \overset{*}{\omega}_i = \sum_i^p \overset{*}{\tau}{}_i^x \overset{*}{\omega}_i^x, \quad \overset{*}{\tau}{}_i^x = \sum_k^p \zeta_{ki} \tau_k^x.$$

Damit die $\overset{*}{\tau}{}_k^x$ dann ganze Zahlen sind, müssen die ζ_{ki} dann auch ganzzahlig sein, wenn die τ_i^x keinen gemeinsamen Teiler mehr haben. Dies ist erfüllt, wenn die $\omega_1 \dots \omega_p$ in den ω^x so groß wie möglich gewählt sind, d. h. es soll χ für $\omega_i = 0$ $i \neq k$ nicht eher seinen Ausgangswert annehmen, als bis t um $1/\omega_k$ gewachsen ist. Um diese Eigenschaft bei den Transformationen aufrechtzuerhalten, können dann nur solche Transformationen in Betracht kommen, deren Inverse auch ganzzahlig ist, für die also die Determinante

$$|\zeta_{ki}| = 1 \tag{10a}$$

ist [1]).

Durch die Beschränkung auf oszillatorische Bewegungen des strahlenden Modells ist nun zu dessen Behandlung nach den Grundsätzen der Elektrodynamik ein Näherungsverfahren angängig gemacht, das darauf beruht, daß das Modell in erster Näherung als ein nicht strahlendes System angesetzt wird, wo also die Bewegung neben dem Satz von der Erhaltung des Impulses auch den Erhaltungssätzen der Energie und des Drehimpulses genügt. Die Beschränkung besteht nämlich eben darin, daß der Energie- und Dreh-

[1]) Vgl. K. Schwarzschild zur Quantenhypothese. Berl. Ber. 1916, S. 554. Die Beschränkung erweist sich als zweckmäßig, aber nicht als notwendig, wenn „Quantisierungsvorschrift" und „Auswahlprinzip" nicht zerrissen werden.

impulsverlust des strahlenden Modells während einer Zeitdauer, die mindestens gleich einer Schwingungsdauer ist, ein gewisses Maß nicht überschreiten darf, wenn allgemein mit der Zeit hinreichend langsam veränderliche Schwingungszahlen bestehen sollen.

Es werde die allgemeinste infinitesimale Veränderung d des Modells in zwei Anteile $\mathfrak{d}$ und δ getrennt, wo $\mathfrak{d}$ sich auf die Vorgänge in dem als abgeschlossen vorgegebenen mechanischen System beziehen soll. Für dessen den Erhaltungssätzen der Mechanik genügende Bewegung wird anzunehmen sein, daß sie sich durch das Hamiltonsche Prinzip beschreiben läßt:

$$S = \int_{t_0}^{t} L(\mathfrak{x}_j \dot{\mathfrak{x}}_j)\, dt = \text{Extremum}, \tag{11}$$

wo $L(\mathfrak{x}_1 \mathfrak{x}_n \dot{\mathfrak{x}}_1 \dot{\mathfrak{x}}_n)$ die Lagrangesche Funktion und $\dot{\mathfrak{x}}_j = \frac{\mathfrak{d}\mathfrak{x}_j}{dt}\, j = 1 \ldots n.$

Das ist angängig, wenn man im Ausdruck für die auf die einzelnen Punktladungen wirkende Lorentzsche Kraft[1]) nur Glieder bis $(\dot{\mathfrak{x}}_i/c)^2$ berücksichtigt, wobei dann das Eigenfeld nur die Trägheit der Ladung, aber noch keinen Ausstrahlung ergebenden Widerstand bewirkt. Es ist dann nach C. G. Darwin[2])

$$L(\mathfrak{x}_i \dot{\mathfrak{x}}_i) = -\sum_i m_i c^2 + \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathfrak{x}}_i^2 - \sum_i \sum_j \frac{e_i e_j e^2}{r_{ij}}$$
$$+ \sum_i \frac{m_i}{8 c^2} \dot{\mathfrak{x}}_i^4 + \sum_i \sum_j \frac{e_i e_j e^2}{2 c^2} \left\{ \frac{(\dot{\mathfrak{x}}_i \dot{\mathfrak{x}}_j)}{r_{ij}} + \frac{(\dot{\mathfrak{x}}_i, \mathfrak{x}_j - \mathfrak{x}_i)\,(\dot{\mathfrak{x}}_j, \mathfrak{x}_j - \mathfrak{x}_i)}{r_{ij}} \right\}$$
$$- \sum_i e_i e\, \Phi^{(a)} + \sum_i \frac{e_i e}{c} (\dot{\mathfrak{x}}_i \mathfrak{A}^{(a)}), \quad i < j \leqq n, \tag{12}$$

wenn m_i die Ruhmassen sind und $\Phi^{(a)}\, \mathfrak{A}^{(a)}$ die elektromagnetischen Potentiale eines äußeren Feldes. Sind diese von t unabhängig, so ist für die Legendresche Funktion

$$H = \sum_1^n \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathfrak{x}}_j}\, \dot{\mathfrak{x}}_j \right) - L, \tag{13}$$

$$\frac{\mathfrak{d} H}{dt} = 0. \tag{13a}$$

Das ist der Erhaltungssatz[3]) der Energie und H das Energieintegral des

---

[1]) Die Massenanziehung ist gegen diese völlig belanglos, da $e^2/k\,m^2 \sim 10^{40}$ ist.

[2]) C. G. Darwin, On the dynamical motion of charged particles. Phil. Mag. **39**, 537, 1920.

[3]) Die Erhaltungssätze folgen allgemein aus den Invarianzeigenschaften von (11). Vgl. Bessel-Hagen, Die Erhaltungssätze der Elektrodynamik. Math. Ann. **84**, 263 ff., 1921.

mit dem Extremalprinzip äquivalenten Differentialgleichungssystems. Führt man für die $\dot{\mathfrak{x}}_i$ die Impulse

$$\mathfrak{y}_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathfrak{x}}_i}, \quad i = 1 \dots n \tag{14}$$

ein, so lautet dieses:

$$\frac{\mathfrak{d}\mathfrak{x}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{y}_i}, \quad \frac{\mathfrak{d}\mathfrak{y}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathfrak{x}_i}, \quad i = 1 \dots n, \tag{15}$$

wo $H(\mathfrak{y}\mathfrak{x}) = \alpha$ die Energie ist.

Das Folgende gestaltet sich nun ohne Schwierigkeiten, wenn die Lösungen von der Form sind:

$$\mathfrak{y}_i = \mathfrak{y}_i(w_1 \dots w_p), \quad \mathfrak{x}_i = \mathfrak{x}_i(w_1 \dots w_p), \quad i = 1 \dots n, \tag{16a}$$

wo

$$\mathfrak{y}_i, \mathfrak{x}_i(w_k + 1) = \mathfrak{y}_i, \mathfrak{x}_i(w_k) \tag{16b}$$

und die

$$w_k = \omega_k t + \beta_k \tag{16c}$$

p lineare Funktionen in t sind.

Es wird nun unten (Teil II) gezeigt werden, daß für diese Lösungen [wenn sie nur nach den bei der Ausstrahlung veränderlichen Integrationskonstanten der Differentialgleichungen (1) differenzierbar sind] stets eine Funktion $E(J_1 \dots J_p) = H(\mathfrak{y}_1 \dots \mathfrak{x}_n)$ definiert werden kann, wo die $J_1 \dots J_p$ sich nur vermöge der Ausstrahlung verändern (für die also $\mathfrak{d} J_k = 0$, $k = 1 \dots p$ ist) und wo E außer von diesen von keinen anderen Konstanten explizite abhängt, die nicht auch in $H(\mathfrak{y}_1 \dots \mathfrak{x}_n)$ vorkommen. Dabei ist die Funktion $E(J_1 \dots J_p)$ ausreichend definiert durch

$$\frac{\partial E}{\partial J_k} = \omega_k, \quad k = 1 \dots p, \tag{17}$$

wenn noch beim Zusammenschrumpfen des Modells auf seinen Schwerpunkt die J_k in der Grenze dem Wertsystem zustreben:

$$J_k = 0, \quad k = 1 \dots p. \tag{18}$$

Da die Lösungen (16) sich in Form von $p$fachen Fourierreihen darstellen lassen, so wird durch sie der Darstellung (9) formal genügt sein. Dem Sinne nach werden sie aber im allgemeinen nur dann genügen, wenn die mit von Null verschiedener Amplitude auftretenden ω^x Schwingungszahlen von physikalischer Bedeutung sind, d. h. isoliert liegende Werte und keine Häufungsstellen haben. Ferner werden die Lösungen Stabilität[1]) in dem Sinne besitzen müssen, daß bei irgend einer Störung (d. h. bei einer Variation von H) die den Bewegungstypus charakterisierenden ω_k, $\mathfrak{a}_i^x$, $\mathfrak{b}_i^x$ sich stetig verändern.

[1]) Vgl. W. Pauli, Über das Modell des Wasserstoffmolekülions. Ann. d. Phys. **68**, 177 ff., 1920.

Aus der Darstellung (9) kann nun aber nicht geschlossen werden, daß die in Betracht kommenden Lösungen der Differentialgleichung (15) dann auch von der Form (16) sein müssen. Vielmehr könnten die χ_i die Zeit noch explizite als langsam veränderliche Funktionen und ebenso die ω_k enthalten, so daß dann wäre:

$$\left.\begin{aligned} \eta_i, \chi_i &= \eta_i, \chi_i(t, w_1 \ldots w_p), \\ w_k &= \omega_k(t) + \beta_k, \quad k = 1 \ldots p. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Da nun der durch die Ausstrahlung bedingte Energie- und Drehimpulsverlust eine stets in derselben Richtung vor sich gehende Veränderung darstellt, so wird für das Modell einer frei beständigen Molekel kein stationärer Zustand möglich sein. Die Verhältnisse lassen sich dabei leicht übersehen für ein Modell, das nur aus einem Kern und einem Elektron bestehend anzusehen ist, indem hier die Veränderung durch die Ausstrahlung in dem Sinne vor sich geht, daß die Abmessungen[1]) einer geschlossenen Bahn des Modells sich ständig verkleinern und die Energie als Strahlung von ständig wachsenden Schwingungszahlen verausgabt wird.

Es besteht für ein solches Modell kein Zustand einer kleinsten Energie, bei dem nicht die Katastrophe eintritt, daß das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt und das System sich auf seinen Schwerpunkt zusammenzieht.

Eine ähnliche Katastrophe dürfte nun entsprechend allgemein für das Modell jeder Molekel anzunehmen sein (wobei für Systeme mit mehreren Kernen außer der Kontraktion auf den Schwerpunkt noch ein Zerfall in Frage kommen könnte). Es scheitert an dieser Katastrophe somit jede (ohne endliches h) auf der Elektrodynamik fußende Theorie, die den Aufbau der Materie aus elektrisch geladenen Substanzpunkten vollzieht, wie die Rutherfordsche Theorie des chemischen Atoms. Es würde nach Grundsatz II für $h = 0$ ein Gleichgewichtszustand der aus Substanzelementen aufgebauten Materie nicht mehr bestehen, und es könnte — wie schon oben S. 133 bemerkt — ihre Auflösung in diffuse Energie (von Strahlung) zu erwarten sein. Dem entspricht dabei ganz die Ultraviolettkatastrophe des Rayleigh-Jeansschen Strahlungsgesetzes, in das das Plancksche im limes $h = 0$ übergeht, und nach dem die Energieverteilung im Spektrum des thermischen Gleichgewichtes monoton nach wachsenden Schwingungszahlen ansteigen müßte, ohne eine wohldefinierte Gesamtenergie zu ergeben.

Alle diese für das Modell geltenden Resultate, die einer beobachtbaren Tatsache entsprechen, müssen nun nach Grundsatz II ebenso für

[1]) Das Verhalten dieses Modells ist in Teil II untersucht.

die entsprechende Molekel (also auch für eine Gesamtheit von solchen) gelten, wenn h nur genügend klein angenommen wird. Dazu ist insbesondere notwendig, daß die diskrete Mannigfaltigkeit von Zuständen mit nach Null abnehmendem h in eine kontinuierliche übergeht, und dies geschieht nach Grundsatz IV so, daß zwischen zwei existenzfähige Zustände, von denen jedem ein gewisser Wert ε [im festen durch die Konstanten (1) bestimmten Energiemaß] zukommt, immer mehr neue existenzfähige einschalten, wenn h abnimmt wie die Zahlen $1/m$, $m = 2, 3 \ldots$, bis sie schließlich für $m = \infty$ dicht liegen.

Nun soll für das Folgende die Voraussetzung gemacht werden, daß es (wenigstens in der erstrebten Näherung) möglich ist, die dynamisch definierte Energie des Modells als eine (von der Planckschen Konstanten explizite unabhängige) nur von den Ladungen, Ruhmassen, der das Molekelmodell konstituierenden Punktladungen usw. und gewissen nur vermöge der Ausstrahlung veränderlichen Größen $J_1 \ldots J_p$ allein abhängige Funktion $E(J_1 \ldots J_p)$ darzustellen, deren Ableitungen

$$E_k(J_1 \ldots J_p) = \frac{\partial E}{\partial J_k} = \omega_k, \quad k = 1 \ldots p \tag{17}$$

stetig und monoton verlaufen, und wo beim Zusammenschrumpfen des Modells die J_k monoton den Grenzwerten zustreben:

$$J_k = 0, \quad k = 1 \ldots p, \tag{18}$$

wobei dieser der „Katastrophe" entsprechende Grenzzustand auch die untere Grenze für E darstellen möge.

Da nun die Energie einer Molekel in einem gewissen Zustande gleich der dynamisch definierten Energie E des Modells für solche Werte $J_1 \ldots J_p$ zu setzen ist, daß das Verhalten beider im limes $h = 0$ in Übereinstimmung kommt, so ist also wegen der Unabhängigkeit der Funktion E von h jeder Zustand einer Molekel (innerhalb einer Gruppe) durch ein gewisses Wertsystem $J_1 \ldots J_p$ unabhängig von h zu charakterisieren.

Es werde nun das Spektrum einer Gesamtheit von Molekeln, die sich zu einer gewissen Anfangszeit alle in ein und demselben durch das Wertsystem $J_1^\mu \ldots J_p^\mu$ charakterisierten Zustande Z_μ befinden mögen, verglichen mit dem Spektrum einer Gesamtheit von entsprechenden Modellen zunächst bezüglich der Lage der Intensitätsmaxima. Da nach dem Grundsatz II zu verlangen ist, daß beide Spektra mit abnehmendem h in zunehmender Näherung ineinander übergehen, so werden sich dann insbesondere die Intensitätsmaxima im limes $h = 0$ decken müssen [1]).

[1]) Es sei bemerkt, daß scharfe Spektrallinien der Molekel nicht notwendig in reine „elektromagnetische Töne" des Modells überzugehen brauchen (s. u. Teil III).

Ist nun Z_ϱ ein durch das Wertsystem

$$J_1^\varrho = J_1^\mu + \Delta J_1 \ldots J_p^\varrho = J_1^\mu + \Delta J_p$$

charakterisierter anderer Zustand, nach dem von Z_μ aus ein spontaner Übergang unter Strahlungsemission möglich ist, so ist

$$\Delta \varepsilon = [E(J_1^\mu + \Delta J_1 \ldots J_p^\mu + \Delta J_p) - E(J_1^\mu J_p^\mu)] \tag{20}$$

die beim Übergang $Z_\mu \to Z_\varrho$ von einer Molekel emittierte Strahlungsenergie und nach (6)

$$\nu = -\frac{\Delta \varepsilon}{h} = -\frac{E(J_1^\mu + \Delta J_1 \ldots J_p^\mu + \Delta J_p) - E(J_1^\mu \ldots J_p^\mu)}{h} \tag{21}$$

die Schwingungszahl des Intensitätsmaximums der dabei auftretenden Spektrallinie. Diese Schwingungszahl müßte sich also im limes $h = 0$ mit der Schwingungszahl einer Kombinationsschwingung des Modells decken, wenn in dessen zur Anfangszeit aufgenommenem Spektrum ein Intensitätsmaximum dort besteht.

Nach (8), (17) ist dann also

$$\operatorname*{limes}_{h \to 0} -\frac{E(J_1^\mu + \Delta J_1 \ldots J_p^\mu + \Delta J_p) - E(J_1^\mu \ldots J_p^\mu)}{h} = \sum_1^k \tau_k \frac{\partial E}{\partial J_k}. \tag{22}$$

Eine solche Gleichung besteht dann ebenso allgemein für jedes Wertsystem $J_1 \ldots J_p$ eines Anfangs- und $J_1 + \Delta J_1 \ldots J_p + \Delta J_p$ eines Endzustandes, für welche die Funktion definiert ist, und für alle in (9) vorkommenden Zahlensysteme $\tau_1 \ldots \tau_p$, die einer Kombinationsschwingung des Modells entsprechen. Dadurch werden dann die $\Delta J_1 \ldots \Delta J_p$ offenbar allgemein in Beziehung gesetzt zu den $\tau_1 \ldots \tau_p$.

Es sei nun nach Taylor:

$$\left.\begin{aligned} E(J_1 + \Delta J_1 \ldots J_p + \Delta J_p) &= E(J_1 J_p) + \sum_1^p \frac{\partial E}{\partial J} \Delta J_k + \sum_1^p R\ \Delta J_k, \\ R_k &= \frac{1}{2} \sum_1^p \Delta J_i E_{ki}(J_1 + \Theta \Delta J_1 \ldots J_p + \Theta \Delta J_p), \qquad 0 \leqq \Theta \leqq 1, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

wo die $R_k(J_1 \ldots J_p, \Delta J_1 \ldots \Delta J_p)\ k = 1 \ldots p$ mit den ΔJ_k monoton verschwinden (d. h. bei Abnahme der ΔJ_k auf einen gewissen echten Bruchteil ihres ursprünglichen Wertes auch stets abnehmen), wenn die $E_k(J_1 \ldots J_p)$ stetig und monoton verlaufen.

Dann kann (22) geschrieben werden:

$$\operatorname*{limes}_{h=0} \sum_1^p \frac{\partial E}{\partial J_k}\left(\frac{\Delta J_k}{h} + \tau_k\right) + \sum_1^p R_k \frac{\Delta J_k}{h} = 0. \tag{24}$$

Nun entspricht es offenbar dem Verhalten ihres Modells, daß eine Molekel im limes $h = 0$ von einem Zustand $J_1 J_p$ immer nur unmittelbar in einen infinitesimal benachbarten $J_1 + \delta J_1 \ldots J_p + \delta J_p$

übergeht. Nehmen also die $\Delta J_1 \dots \Delta J_p$ stetig mit h nach Null ab, so daß $\frac{\Delta J_k}{h}$ $k = 1 \dots p$ in endlichen Grenzen bleibt, so ist, weil die R_k mit den ΔJ_k verschwinden:

$$\lim_{h=0} \sum_1^p{}_k R_k \frac{\Delta J_k}{h} = 0 \tag{25}$$

und daher:

$$\lim_{h=0} \sum_1^p{}_k \frac{\partial E}{\partial J_k}\left(\frac{\Delta J_k}{h} + \tau_k\right) = 0, \tag{26}$$

und da diese Gleichung für alle möglichen Wertsysteme $J_1 \dots J_p, \tau_1 \dots \tau_p$ bestehen soll, und die $\frac{\partial E}{\partial J_k}$ im allgemeinen von Null verschieden sind, so folgt:

$$\lim_{h=0} \Delta J_k = -\tau_k h. \tag{27}$$

Solange also

$$\lim_{h=0} \sum_1^p{}_k \tau_k R_k = \frac{h}{2} \sum_1^p{}_k \sum_1^p{}_i \tau_k \tau_i E_{ki}(J_1 - \Theta\tau_1 h \dots J_p - \Theta\tau_p h) = 0 \tag{28}$$

ist, so kommen von einem Zustande $J_1 \dots J_p$ nur dann spontane Übergänge der Molekel nach einem Zustande $J_1 + \Delta J_1 \dots J_p + \Delta J_p$ im limes $h = 0$ vor, wenn die $\Delta J_1 \dots \Delta J_p$ im Verhältnis von solchen ganzen Zahlen $\tau_1 \dots \tau_p$ stehen, die in dieser Verbindung einer in (9) vorkommenden Kombinationsschwingung des Modells entsprechen. Für (27) kann nun auch geschrieben werden, wenn j_k ganze Zahlen sind:

$$\lim_{h=0} J_k = j_k h + \delta_k, \quad k = 1 \dots p, \tag{29}$$

wo δ_k gemeinsame Größen aller Zustände sind, zwischen denen spontane Übergänge möglich sind, und für die (28) erfüllt ist.

Die δ_k sind dabei bestimmbar, wenn das Wertsystem $J_1 \dots J_p$ für einen solchen Zustand bekannt ist. Sind die $J_1 \dots J_p$ nun so bestimmt, daß der Grenzzustand kleinster Energie für $h = 0$, der also der „Katastrophe" entspricht, für die das Modell auf den Schwerpunkt zusammenschrumpft, dem Wertsystem

$$J_k = 0, \quad k = 1 \dots p$$

entspricht, so ist

$$\delta_k = 0, \quad k = 1 \dots p$$

und damit:

$$\lim_{h=0} J_k = j_k h, \quad k = 1 \dots p, \tag{30}$$

wo für die j_k die dem Definitionsbereich der $J_1 \dots J_p$ entsprechenden ganzen Zahlen zu setzen sind.

Damit sind also die existenzfähigen Zustände im limes $h = 0$ festgelegt. Es kann dieses Resultat nun aber allgemein für den Fall eines endlichen von Null verschiedenen h verwertet werden, wenn die Gesetzmäßigkeit als bekannt angenommen wird, nach der zwei für verschiedene Werte von h existenzfähige Mannigfaltigkeiten von Zuständen zusammenhängen. Nach Grundsatz IV ist nun die diskrete Mannigfaltigkeit von existenzfähigen Zuständen, von denen jeder durch ein gewisses Wertsystem $J_1 \dots J_p$ unabhängig von h zu charakterisieren ist, stets dann wieder in der diskreten Mannigfaltigkeit der existenzfähigen Zustände derselben Molekel für einen veränderten, kleineren Wert von h enthalten, wenn h ersetzt wird durch h/m, wo m eine ganze (positive) Zahl ist.

Wird nun für einen Zustand, der dem Wertsystem $J_1 \dots J_p$ entspricht, und der für ein gewisses von Null verschiedenes h existenzfähig ist, gesetzt:

$$J_k = i_k h, \quad k = 1 \dots p,$$

wo die i_k gewisse reelle Zahlen sein werden, so wird, wenn h ersetzt wird durch $h\,m$:

$$J_k = i_k m h', \quad k = 1 \dots p,$$

und wenn hier m nur genügend groß, h' also genügend klein gewählt wird, so ist nach (30)

$$J_k = i_k m h' = j_k h, \quad k = 1 \dots p \tag{31}$$

und damit

$$m i_k = j_k, \quad k = 1 \dots p.$$

Es sollen also die Produkte aus den Zahlen i_k und irgend einer nur genügend großen ganzen Zahl m stets wieder ganze Zahlen sein. Das ist aber allgemein nur dann möglich, wenn die i_k selber ganze Zahlen sind. Würden nämlich die i_k als unecht gebrochene Zahlen für einen gewissen Wert m einmal der obigen Gleichung (31) genügen, so ließe sich stets ein größeres m, für das ja die Beziehungen (30) a fortiori gelten, so wählen, daß $i_k m$ sicher keine ganze Zahl mehr ist.

Es sind dann also auch für einen von Null verschiedenen endlichen Wert von h unter den oben bemerkten Bedingungen die existenzfähigen Zustände bezüglich ihrer Energie festgelegt, indem im Definitionsbereich der Funktion $E(J_1 \dots J_p)$ zu setzen ist:

$$J_k = i_k h, \quad k = 1 \dots p, \tag{32}$$

wo die i_k ganze Zahlen sind. Hiermit ist dann auch das Spektrum bezüglich der Lage der Intensitätsmaxima für einen endlichen Wert von h bestimmt durch (21), indem

$$\nu = \frac{E(J_1 \dots J_p) - E(J_1 - \tau_1 h \dots J_p - \tau_p h)}{h} \tag{33}$$

die Schwingungszahl von Spektrallinien ist, die bei Abnahme von h in eine durch das Zahlensystem $\tau_1 \dots \tau_p$ charakterisierte Kombinationsschwingung mit stets zunehmender Annäherung überzuführen sind, für die also, was die Funktion $E(J_1 \dots J_p)$ anbelangt,

$$\sum_1^p{}_k \tau_k \cdot R_k(J_1 \dots J_p, \tau_1 h \dots \tau_p h)$$

monoton mit h verschwindet.

Es entspricht dann jeder solcher Spektrallinie der Molekel ($h \neq 0$) eine Kombinationsschwingung des Modells ($h = 0$), wohingegen das Umgekehrte nicht der Fall zu sein braucht, und das liegt daran, daß für die Molekel alle solche Übergänge $J_1 \dots J_p \rightarrow J_1 - \tau_1 h \dots J_p - \tau_p h$ außer Betracht kommen, für die der Endzustand außerhalb des Definitionsbereiches der Funktion $E(J_1 \dots J_p)$ liegen würde.

Unter den durch (32) festgelegten Zuständen der Molekel könnte als Zustand kleinster Energie zunächst der dem Wertsystem (19) entsprechende Grenzzustand in Frage kommen. Das würde bedeuten, daß die betreffende Molekel in ihrem Normalzustand einen Kern bildet, da für einen solchen ja nach Grundsatz III charakteristisch war, ein ausdehnungsloses Gebilde zu sein. Tatsächlich ist das aber nicht der Fall, da die in den Molekeln vorkommenden stabilen Kerne vermöge einer besonderen Eigenschaft (die auch noch in allgemeinerer Weise, z. B. beim „schalenförmigen" Aufbau der Einkernmolekeln, sich auswirken dürfte) nicht mehr fähig sind, weitere Elemente in sich aufzunehmen. Das Eingreifen dieser besonderen Eigenschaft steht dabei im Einklange damit, daß es sich hier um die Grenze handelt, für die nach Grundsatz III aus dem Verhalten des Modells keine Schlüsse mehr gezogen werden können. Für den Zustand kleinster Energie der Molekel wird dann zu setzen sein: $J_k = h$, für alle solche J_k, die nach der Definition der Funktion E keiner damit im Widerspruch stehenden Bedingung unterliegen. Bei nach Null abnehmendem h rückt dieser Zustand dann unmittelbar in beliebige Nähe des Grenzzustandes (18), dem die „Katastrophe" desModells entspricht.

Gleichung (32) stellt den bekannten Formalismus der Quantisierungsvorschrift[1]) dar. Von dem hier durchgeführten Standpunkt findet er seine Begründung einmal in gewissen Voraussetzungen (17), (18), (23) über die Eigenschaften des Modells, von denen die grundlegendste die der Existenz von annähernd reinen elektromagnetischen Tönen war, andermal in den Grundsätzen II, III, IV ganz allgemein

[1]) Vgl. N. Bohr, On the Quant. Theory of Line-spectra, P. I, oder A. Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 674 f.

ausgesprochenen Sätzen, deren Inhalt keiner spezialisierenden Einschränkung mehr unterliegt.

Die bisherigen Resultate waren aus dem Inhalt der Grundsätze II, III, IV erhalten worden, dagegen blieb die aus dem Grundsatz I zu ziehende Folgerung noch unberücksichtigt, daß auch bei beliebigen endlichen Werten der Konstanten h das Verhalten einer Molekel um so genauer dem ihres Modells entsprechen wird, in je größeren Abmessungen dessen Oszillationsbewegung verbleibt. Es wird dann also auch für endliches h eine Beziehung bestehen:

$$-\frac{E(J_1-\tau_1 h \ldots J_p-\tau_p h)-E(J_1 \ldots J_p)}{h}=\sum_1^p{}_k \frac{\partial E}{\partial J_k}\tau_k$$

in der Grenze für solche Werte $J_1 \ldots J_p$, die sehr groß werdenden Abmessungen des Modells entsprechen. Es kommt dies auf die bekannte Formulierung des Korrespondenzprinzips von N. Bohr[1]) hinaus, wenn von der Funktion $E(J_1 \ldots J_p)$ vorausgesetzt wird, daß sie für positive Werte $J_1 \ldots J_p$ als monoton wachsende stetige Funktion definiert ist, und dem Grenzzustand größter Energie

$$J_k = \infty, \quad k = 1 \ldots p \tag{34}$$

eine Auflösung des Systems in sich unendlich ferne Massenpunkte entspricht. Dann ist

$$\underset{\substack{J_1 \to \infty \\ J_p \to \infty}}{\text{limes}} -\frac{E(J_1-\tau_1 h \ldots J_p-\tau_p h)-E(J_1 \ldots J_p)}{h}=\sum_1^p{}_k \frac{\partial E}{\partial J_k}\tau_k . \tag{35}$$

Das folgt dann auch bis zum gewissen Grade analytisch aus (22), wenn vorausgesetzt wird, daß für $J_k \neq 0$, $k = 1 \ldots p$, $E(J_1 \ldots J_p)$ in eine Summe von homogenen Funktionen E_s entwickelt werden kann,

$$E(J_1 \ldots J_p) = \sum\nolimits_s E_s(J_1 \ldots J_p)\,^2),$$

[1]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 700 f.

[2]) Für $J_k = j_k h$ ist dann

$$E(J_1 J_p) = \sum h^s F_s(j_1 j_p).$$

Dann folgt aus (22) und (27)

$$\underset{h=0}{\text{limes}} \sum\nolimits_s h^s \left(F_s[j_1-\tau_1 \ldots j_p-\tau_p]-F_s[j_1 j_p]+\sum_1^p{}_k \frac{\partial F_s}{\partial j_k}\tau_k \right) = 0$$

und dies kann für negative s nur allgemein erfüllt sein, wenn die Koeffizienten von h^s verschwinden. Dabei ist zu schreiben, weil von Null verschiedenen Werten $J_1 J_p$ im limes $h = 0$ unendlich groß werdende Zahlen $j_1 j_p$ entsprechen,

$$\underset{\substack{j_1=\infty \\ j_p=\infty}}{\text{limes}} F_s(j_1-\tau_1 \ldots j_p-\tau_p)-F_s(j_1 \ldots j_p) = -\sum_1^p{}_k \frac{\partial F_s}{\partial j_k}\tau_k$$

und daraus folgt (35) für endliche Werte von h.

wo s negative ganze Zahlen sind. Ist dabei:

$$s E_s = \sum_1^p k \frac{\partial E_s}{\partial J_k} J_k > 0,$$

so strebt die Funktion E dann auch ihrem kleinsten Wert zu, wenn die J_k, $k = 1 \ldots p$ in konstantem Verhältnis zueinander nach Null abnehmen, und ihrem größten Wert, wenn sie ins Unendliche wachsen [1]).

Im vorangehenden wurde der Grundsatz II bisher nur insofern angewandt, als bezüglich der Schwingungszahl der Intensitätsmaxima im Spektrum Übereinstimmung im limes $h = 0$ gefordert wurde zwischen einer Gesamtheit von Molekeln, die aus einem gewissen Zustande unter spontaner Strahlungsemission in Zustände kleinerer Energie übergehen und einer Gesamtheit von Modellen, die nach den Gesetzen der raumzeitlich beschreibenden Elektrodynamik strahlen. Dieses Übereinstimmen wird aber dem Grundsatz II entsprechend nun auch in jeder weiteren Hinsicht zu fordern sein, wie also bezüglich der Intensitätsverteilung auf die Maxima, die Breite der Maxima und die Polarisation.

Es sei wieder eine Gesamtheit von N Molekeln vorgegeben, die sich im Anfang zur Zeit t alle in demselben durch das Wertsystem $J_1 \ldots J_p$ charakterisierten Zustande befinden mögen. Im Verlaufe der Zeit werden diese dann, einem Wahrscheinlichkeitsgesetz (4) folgend, sich (im allgemeinen über verschiedene Wege) nach allen möglichen Zuständen kleinerer Energie zerstreuen, nach denen unmittelbar oder mittelbar eine von Null verschiedene spontane Übergangswahrscheinlichkeit besteht. Bezeichnet nun allgemein

$$A(J_1 \ldots J_p \Delta^1 J_1 \ldots \Delta^z J_p) \tag{36}$$

die spontane zeitliche Übergangswahrscheinlichkeit nach einem Zustande, dem ein Wertsystem $J_1 + \Delta^z J_1 \ldots J_p + \Delta^z J_p$ entspricht, so

---

[1]) Setzt man $J_k' = \alpha J_k$, so wird $s E_s(J_1' J_p') = \alpha^s s E_s(J_1 J_p) \geq 0$, daher

$$\lim_{\alpha = 0} E_s(J_1' J_p') = \begin{cases} 0 & s > 0 \\ -\infty & s < 0 \end{cases} \qquad \lim_{\alpha = \infty} E_s(J_1' J_p') = \begin{cases} \infty & s > 0 \\ 0 & s < 0 \end{cases},$$

es streben daher die Funktionen E_s im limes $\alpha \to 0$ alle ihrem kleinsten Wert zu, und daher auch $E(J' J_p')$ als ihre Summe, und im limes $\alpha \to \infty$ alle ihrem größten Wert zu und damit auch E. Für die $\frac{\partial E}{\partial J_k}$ ist

$$\frac{\partial E_s(J_1' J_p')}{\partial J_k'} = \alpha^{s-1} \frac{\partial E(J_1 J_p)}{\partial J_k}, \quad k = 1 - p$$

und es zerfällt das Modell im limes $\alpha = \infty$ nur dann in eine Summe von gegeneinander in Ruhe befindlichen Punktladungen, wenn s nicht positiv ist. In diesem Falle werden dann auch im limes $\alpha = 0$ die Schwingungszahlen unendlich groß.

ist der zeitliche Energieabfluß S von einer Gesamtheit von N zu Anfang sämtlich in $J_1 \dots J_p$ befindlichen Molekeln durch spontane Übergänge in alle möglichen Zustände kleinerer Energie in der Grenze für so große N, daß von den statistischen Schwankungen abzusehen ist, zur Anfangszeit t:

$$S = N \sum_x A(J_1 \dots J_p \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p)[E(J_1 \dots J_p) - E(J_1 + \Delta^x J_1 \dots J_p + \Delta^x J_p)] \quad (37)$$

wobei für die beim Elementarprozeß eines Überganges

$$J_1 \dots J_p \longrightarrow J_1 + \Delta^x J_1 \dots J_p + \Delta^x J_p$$

ausgesandte Strahlungsenergie nach (33) gesetzt werden kann:

$$E(J_1 \dots J_p) - E(J_1 + \Delta^x J_1 \dots J_p + \Delta^x J_p) = h \nu^x,$$

wo ν^x die Schwingungszahl der dem Übergange entsprechenden Spektrallinie ist. Wird nun der gesamte Energieabfluß S in einzelne Summanden S^x zerlegt, so ist der auf Rechnung eines gewissen Überganges $J_1 \dots J_p \longrightarrow J_1 + \Delta^x J_1 \dots J_p + \Delta^x J_p$ zu setzende Anteil:

$$\begin{aligned} S^x &= N A(J_1 \dots J_p \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p)[E(J_1 \dots J_p) - E(J_1 + \Delta^x J_1 \dots J_p + \Delta^x J_p)] \\ &= N A(J_1 \dots J_p \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p) h \nu^x \end{aligned} \quad (38)$$

und das ist nichts anderes als die für die Strahlungsintensität[1]) der Spektrallinie der Schwingungszahl ν^x als ausschlaggebend anzusehende Größe, indem S^x/S die relative Strahlungsintensität dieser Linie ist, wenn die Intensität des gesamten emittierten Spektrums in Summa gleich der Einheit gesetzt ist.

Es sei nun andererseits eine Gesamtheit von Modellen vorgegeben, die sich zu Anfang alle in demselben, dem Wertsystem $J_1 \dots J_p$ entsprechenden Zustande befinden mögen. Sich selbst überlassen, werden diese Modelle unter Aussendung von Wellenstrahlung in Zustände kleinerer Energie übergehen, wobei für ein einzelnes Modell wie unten gezeigt werden wird, wenn E seine Energie und $\mathfrak{M}$ sein Drehimpuls ist, Differentialrelationen bestehen — vorausgesetzt, daß der Impuls verschwindet —:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & -\frac{\delta E}{\delta t} = -\sum_1^p{}_k \omega_k \frac{\delta J_k}{\delta t} = \varphi(\mathfrak{x}), \\ \text{(b)} \quad & -\frac{\delta \mathfrak{M}}{\delta t} = \mathfrak{f}(\mathfrak{x}), \end{aligned} \quad (39)$$

wo φ und $\mathfrak{f}$ gewisse Vektorfunktionen des durch (9a) definierten Vektors $\mathfrak{x}$ sind. Es wird die durch die Ausstrahlung von Energie

[1]) Der Spektralapparat greift zwar nur ein Strahlenbündel von beschränkter Öffnung heraus, dafür strahlen aber die Gesamtheiten gleichmäßig nach allen Richtungen des Raumes, solange für diesen keine Vorzugsrichtung vorliegt.

und Drehimpuls bedingte endliche Änderung der $J_1 \dots J_p$ danach also noch aus periodischen Teilen zusammengesetzten Schwankungen unterliegen, wobei allerdings ein Teil der in (9) vorkommenden Schwingungszahlen bei einer Fourierdarstellung von φ und $\mathfrak{f}$ vermöge gewisser auf ihrem Vektorcharakter beruhender und zu den Erhaltungssätzen in Beziehung stehender Invarianzeigenschaften ausfallen wird. Für die hier in Betracht zu ziehenden oszillatorischen Bewegungen wird aber im zeitlichen Mittel von diesen Schwankungen von φ und $\mathfrak{f}$ abzusehen sein müssen, wenn die Charakterisierung eines Zustandes des Modells durch die Größen $J_1 \dots J_p$ noch ihren Sinn behalten soll. Ist nun vermöge einer Lösung der Differentialgleichungen (15)

$$\mathfrak{x}_j = \mathfrak{x}_j(J_1 \dots J_p w_1 \dots w_p),$$

so geben (39a und b) für die J_k ein System von linearen Differentialbeziehungen erster Ordnung:

$$-\frac{\delta J_k}{\delta t} = \overline{F_k}(J_1 \dots J_p), \tag{40}$$

die die mittlere zeitliche Veränderung der $J_1 \dots J_p$ vollständig bestimmen, wenn die aus den Erhaltungssätzen fließenden Integrale der Differentialgleichungen (15) deren vollständige Lösung ergeben, und die $J_1 \dots J_p$ also selber solche Integrale sind. Dies ist nur für $n = 2$ erfüllt, und wir werden uns daher auf diesen Fall beschränken müssen.

Zur Herstellung der Funktionen φ und $\mathfrak{f}$, die den zeitlichen Energie- und Drehimpulsverlust des Modells bestimmen, ist es notwendig, das von den oszillierenden Ladungen erregte elektromagnetische Wechselfeld ins Auge zu fassen und das Integral des betreffenden Vektorflusses (Energie- bzw. Drehimpulsflusses) durch eine unendlich ferne Kugelfläche, die das Modell im Zentrum enthält, über diese Kugelfläche zu bilden. Es sei

$$\mathfrak{E} = \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{P} = -\operatorname{grad}\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \quad \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\operatorname{rot}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} = \operatorname{rot}\mathfrak{A},$$

dann ist den Differentialgleichungen des Feldes

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot}\mathfrak{E}, \quad \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}$$

genügt, wenn

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t}, \quad \Phi = -\operatorname{div}\mathfrak{P}$$

und für $\mathfrak{P}$ die Wellengleichung besteht:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial t^2} = \Delta\mathfrak{P}.$$

Die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung, die die von den oszillierenden Ladungen ausgehende Kugelwelle darstellt, ist

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{r}\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right). \tag{41}$$

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{c}\frac{\dot{\mathfrak{p}}}{r}, \quad \Phi = \frac{(\mathfrak{r}\mathfrak{p})}{r^3} + \frac{(\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{p}})}{rc}$$

sind dann — wie aus dem Wiechertschen Elementargesetz zu erkennen — die Potentiale eines aus zwei Punktladungen bestehenden elektrisch neutralen Modells in großer Entfernung r und für kleine $\dot{\mathfrak{x}}_i/c$, wenn

$$\mathfrak{p} = e\mathfrak{x}_{t-\frac{r}{c}} \text{ ist, und } \mathfrak{x} = \mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2,$$

wo $|\mathfrak{x}|$ den Abstand der Punktladungen bedeutet.

Aus (41) folgt nun

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\right], \quad \mathfrak{E} = \mathfrak{r}\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r}\right) - \left(\frac{2}{r}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r} + r\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r}\right),$$

$$(\mathfrak{r}\mathfrak{H}) = 0, \quad (\mathfrak{r}\mathfrak{E}) = -2\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r}\right], \quad [\mathfrak{r}\mathfrak{E}] = -\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{U}\right],$$

wo

$$\mathfrak{U} = 2\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r} + r^2\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r} \text{ ist.}$$

Ist nun $\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]$ der Vektor des Energieflusses, so ist:

$$(\mathfrak{r}\mathfrak{S}) = \frac{c}{4\pi}(\mathfrak{r}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]) = \frac{c}{4\pi}(\mathfrak{H}[\mathfrak{r}\mathfrak{E}]) = -\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\right]\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{U}\right]$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\left\{\left(\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\mathfrak{U}\right) - \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\right)\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{U}\right)\right\}$$

$$[\mathfrak{r}\mathfrak{S}] = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{r}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]] = -\frac{c}{4\pi}\mathfrak{H}(\mathfrak{r}\mathfrak{E}) = \frac{2}{4\pi}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\right]\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r}\right).$$

Bedeutet nun $\int d\mathfrak{Q}$ das Integral über die Einheitskugelfläche, so ist:

$$\int(\mathfrak{r}\mathfrak{S})\,d\mathfrak{Q} = \frac{1}{4\pi}\int\left\{\left(\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\mathfrak{U}\right) - \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\right)\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{U}\right)\right\}d\mathfrak{Q}$$

$$= -\frac{2}{3}\left(\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\mathfrak{U}\right)$$

$$\int[\mathfrak{r}\mathfrak{S}]\,d\mathfrak{Q} = \frac{2}{4\pi}\int\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\right]\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r}\right)d\mathfrak{Q} = -\frac{2}{3}\left[\frac{\partial^2\mathfrak{P}}{\partial r\,\partial t}\frac{\partial\mathfrak{P}}{\partial r}\right].$$

Nun ist

$$r\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial r} = \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial r} - \frac{1}{r}\mathfrak{p}; \quad r\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial r \partial t} = \frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r \partial t} - \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial t};$$

$$\mathfrak{U} = \frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial r} + \frac{3}{r^2}\mathfrak{p}$$

und es wird daher:

$$\operatorname*{limes}_{r=\infty} \int r^2 \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{S}\right) d\Omega = -\frac{2}{3}\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r \partial t}\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r^2}\right)$$

$$\operatorname*{limes}_{r=\infty} \int r^2 [\mathfrak{r}\mathfrak{S}]\, d\Omega = -\frac{2}{3}\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r \partial t}\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial r}\right].$$

Nun ist der Energieverlust des Modells $-\delta E$ in der Zeit δt offenbar gleich der Energie, die die emittierte Wellenstrahlung durch eine unendlich ferne Kugelfläche in dieser Zeit hindurchträgt, zurückdatiert auf die Zeit der Aussendung; also nach dem Poyntingschen Satze:

$$-\frac{\delta E}{\delta t} = \frac{1}{\delta t}\int_t^{t+\delta t} dt \left\{\operatorname*{limes}_{r=\infty} \int r^2 \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{S}\right) d\Omega\right\}_{r=0}$$

$$= \frac{1}{\delta t}\int_t^{t+\delta t} dt \left\{-\frac{2}{3}\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r \partial t}\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r^2}\right)\right\}_{r=0}.$$

Andererseits folgt für den Drehimpulsverlust $-\delta \mathfrak{M}$ in der Zeit δt, weil $\frac{1}{c^2}[\mathfrak{r}\mathfrak{S}]$ die Drehimpulsdichte der Strahlung ist:

$$-\frac{\delta \mathfrak{M}}{\delta t} = \frac{1}{\delta t}\int_t^{t+\delta t} dt \left\{\operatorname*{limes}_{r=\infty} \int r^2 \left|\frac{\mathfrak{r}\mathfrak{S}}{c}\right| d\Omega\right\}_{r=0}$$

$$= \frac{1}{\delta t}\int_t^{t+\delta t} dt \left\{-\frac{2}{3c}\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r \partial t}\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial r}\right]\right\}_{r=0}.$$

Mit Benutzung des Vektors $\mathfrak{x}$ wird nun:

$$\left\{\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r \partial t}\right\}_{r=0} = -\frac{e}{c}\ddot{\mathfrak{x}}; \quad \left\{\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial r^2}\right\}_{r=0} = \frac{e}{c^2}\ddot{\mathfrak{x}}; \quad \left\{\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial r}\right\}_{r=0} = -\frac{e}{c}\dot{\mathfrak{x}},$$

demnach also

$$-\frac{\delta E}{\delta t} = \frac{1}{\delta t}\int_t^{t+\delta t} dt\, \frac{2e^2}{3c^3}(\ddot{\mathfrak{x}})^2 \tag{42a}$$

$$-\frac{\delta \mathfrak{M}}{\delta t} = \frac{1}{\delta t}\int_t^{t+\delta t} dt\, \frac{2e^2}{3c^3}[\dot{\mathfrak{x}}\,\ddot{\mathfrak{x}}]. \tag{42b}$$

Da dabei nur das Mittel endgültige Bedeutung hat, so wären dann von $(\ddot{\mathfrak{x}})^2$, $[\dot{\mathfrak{x}}\,\ddot{\mathfrak{x}}]$ nur die nicht periodischen Glieder zu berücksichtigen.

Danach würden wir also für den Energieabfluß S von einer Gesamtheit von N zur Zeit t sämtlich in einem durch das Wertsystem $J_1 \dots J_p$ charakterisierten Zustande befindlichen Modellen erhalten [1])

$$S = N \frac{2e^2}{3c^3} \overline{(\ddot{\mathfrak{x}})^2} = N \frac{2e^2}{3c^3} 8\pi^4 \sum_x (\omega^x)^4 [(\mathfrak{a}^x)^2 + (\mathfrak{b}^x)^2]. \quad (43)$$

Dabei kann also S wieder in Summanden S^x zerlegt werden, wo

$$S^x = N \frac{2e^2}{3c^3} 8\pi^4 \omega^{x4} (\mathfrak{a}^{x2} + \mathfrak{b}^{x2}) \quad (44)$$

der auf Rechnung der Kombinationsschwingung der Schwingungszahl ω^x zu setzende Anteil ist.

Da nun nach dem Grundsatz II Übereinstimmung [2]) zu verlangen ist im limes $h = 0$ zwischen (37) und (43), so folgt dann durch Vergleich der beiden Ausdrücke, wenn die Schwingungszahlen ν^x der den Übergängen $J_1 \dots J_p \to J_1 + \Delta^x J_1 \dots J_p + \Delta^x J_p$ entsprechenden Spektrallinien in die Schwingungszahlen ω^x von Kombinationsschwingungen übergehen:

$$\lim_{h=0} A(J_1 \dots J_p,\ \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p) = \frac{2e^2}{3c^3 h} 8\pi^4 \omega^{x3} (\mathfrak{a}^{x2} + \mathfrak{b}^{x2}) \text{ [3])}. \quad (45)$$

Es werden, wenn ω^x und $\mathfrak{a}^x$ von Null verschieden sind, somit die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten im limes $h = 0$ unendlich groß, die mittlere Lebensdauer der Zustände also unendlich klein. Dies ist auch notwendig im Hinblick darauf, daß das Wahrscheinlichkeitsgesetz (4), nach dem sich die Molekeln verändern, mit dem deterministischen Differentialgesetz (39) in der Grenze im Einklang stehen kann, nach welchem ein Modell aus einem

---

[1]) Man könnte hier auch, statt ein zeitliches Mittel zu nehmen, die Modelle gleichmäßig über alle Phasen der Bewegung verteilt voraussetzen.

[2]) Indem man hier nur die mittlere Energieausstrahlung miteinander vergleicht, dürfte es andererseits auch naheliegen, die statistischen Schwankungen der nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz sich verändernden Molekeln in irgend eine Beziehung zu setzen zu den periodischen Schwankungen des Modells. Das kann sich aber nur auf die dadurch bedingte Unschärfe beziehen (s. u. S. 156).

[3]) Hier ist die linke Seite als Funktion von $J_1 \dots J_p$, $\Delta^x J_1 \dots \Delta^x J$ bzw. $\tau_1^x \dots \tau_p^x$ angesetzt, und es wird dies daher auch von der rechten Seite verlangt werden müssen. Das ist erfüllt, wenn in $\mathfrak{x}$ außer den $J_1 \dots J_p$ und $\beta_1 \beta_p$ keine anderen Integrationskonstanten als Parameter vorkommen. (Andernfalls ist dann entweder eine feinere Unterscheidung der Zustände notwendig, oder es muß auf der rechten Seite unter Annahme einer Gleichverteilung eine Mittelung über alle solche Integrationskonstanten statthaben, von denen die Energie unabhängig ist.)

Zustande $J_1 \dots J_p$, soweit dieser aus oben bemerktem Grunde überhaupt definiert werden kann, in den Nachbarzustand kleinerer Energie zwangsläufig sofort übergeht, so daß also in dem Falle, wo durch die Differentialgleichung (40) diese Veränderung eindeutig bestimmt wird, von einer Gesamtheit von N Modellen sich eines wie das andere verhält.

Die Relation (45) war vermöge des Grundsatzes II im limes $h = 0$ erhalten worden. Nach dem Grundsatz I wird nun aber eine Relation

$$A(J_1 \dots J_p,\ \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p) = \frac{2e^2}{3c^3 h} 8\pi^4 \omega^{x3} (a^{x2} + b^{x2})$$

auch für endliche Werte von h in der Grenze für solche Werte $J_1 \dots J_p$ bestehen, die einer in großen räumlichen Abmessungen verlaufenden Oszillationsbewegung des Modells entsprechen. Entsprechend wie (35) wird dann zu schreiben sein

$$\lim_{\substack{J_1 \to \infty \\ J_p \to \infty}} A(J_1 \dots J_p,\ \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p) = \frac{2e^2}{3c^3 h} 8\pi^4 \omega^{x3} (a^{x2} + b^{x2}). \quad (46)$$

Im allgemeinen kann aber weder aus (45) noch aus (46) geschlossen werden, daß eine solche Relation allgemein besteht für alle Werte $J_1 J_p$ und h[1]). Dies ist insbesondere dann schon schlecht möglich, wenn die $\Delta^x J_k = -\tau_k^x h$ im Verhältnis zu den J_k so groß werden, daß ein Zustand $J_k - \tau_k^x h$, $k = 1 \dots p$ gar nicht mehr im Definitionsbereich enthalten ist[2]).

Zu (45) [bzw. (46)] ist nun noch folgendes zu bemerken: Die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten waren in (4) definiert für eine Gesamtheit von sehr vielen im selben Zustande nebeneinander bestehenden Molekeln. Sie haben im Grenzfall aber auch für eine einzelne Molekel Geltung, wenn man eine Gesamtheit von aufeinanderfolgenden Zuständen ins Auge faßt, die als äquivalent anzusehen sind. Es ist dann die Definition (4) durch folgende andere zu ersetzen:

Es werde eine Molekel eine gewisse infinitesimale Zeitspanne δt hindurch betrachtet, innerhalb deren sich die $J_1 \dots J_p$ eines Anfangszustandes um $\delta J_1 \dots \delta J_p$ verändern. Innerhalb dieses Bereiches liegen

---

[1]) Von H. A. Kramers, Intensities of spectrallines, Kgl. Dansk Vidensk. Selsk. Skrifter, 1919 wurde allerdings zur Intensitätsberechnung von Spektrallinien für endliches h eine Mittelwertbildung über die rechte Seite von (44) benutzt, indem über alle $J_1 J_p$ zwischen dem Wertsystem des Anfangszustandes $J_1 J_p$ und Endzustandes $J_1 - \tau_1 h \dots J_p - \tau_p h$ gemittelt wurde. Von dem hier durchgeführten Standpunkt dürfte für eine solche Mittelwertbildung aber kaum eine befriedigende Deutung gefunden werden.

[2]) Es dürfte aber vielleicht dieses nicht eindeutige Entsprechen von Molekel und Modell der einzige Grund für ein solches Nichtbestehen sein.

dann immer noch beliebig viele N Zustände, wenn h nur genügend klein angenommen wird. Wir definieren dann im limes $h = 0$ bzw. im limes $N \to \infty$ die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten $A(J_1 \dots J_p, \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p)$ als stetige Funktionen der $J_1 \dots J_p$ durch die Häufigkeit der Übergänge $J_1 \dots J_p \to J_1 + \Delta^x J_1 \dots J_p + \Delta^x J_p$; d. h. ist ζ^x ihre Anzahl in der Zeit δt, so möge sein

$$\lim_{h=0} \frac{\zeta^x}{\delta t} = A(J_1 \dots J_p, \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p). \tag{47}$$

Der von einer Molekel ausgehende Energiefluß ist dann:

$$\lim_{h \to 0} S = \sum_x A(J_1 \dots J_p, \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p)[E(J_1 \dots J_p) - E(J_1 + \Delta^x J_1 \dots J_p + \Delta^x J_p)] \tag{48}$$

und dies ist im Einklang mit dem Modell, wenn für die A die Werte (45) eingesetzt werden.

Nach dieser Definition der Übergangswahrscheinlichkeiten ist nun:

$$\lim_{h \to 0} \frac{\delta J_k}{\delta t} = \sum_x A(J_1 \dots J_p, \Delta^x J_1 \dots \Delta^x J_p) \Delta^x J_k \tag{49}$$

und mit Benutzung von (27) und (45) wird

$$\lim_{h \to 0} - \frac{\delta J_k}{\delta t} = \sum_x \frac{2e^2}{3c^3} 8\pi^4 \omega^{x3} (a^{x2} + b^{x2}) \tau_k^x, \quad k = 1 \dots p. \tag{50}$$

Diese für die Molekel bestehenden Differentialbeziehungen werden dabei mit entsprechenden (40) für das Modell identisch sein müssen, womit dann Übereinstimmung von Molekel und Modell im limes $h = 0$ hergestellt ist. Dabei ist noch zu bemerken, daß (40) nur mit einer gewissen Unschärfe gilt. Eine entsprechende Unschärfe besteht dann auch für (49) auf Grund von (47), wenn h in der Grenze etwa von der Größenordnung $4\pi \frac{e^2}{c}$ wird, so daß noch Schwankungen übrigbleiben, die diese Unschärfe bedingen.

Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals und die Gestalt der Feldgleichungen in der Weylschen Theorie.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 19. Januar 1924.)

I. Teil. Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals. Weyl hat bekanntlich die Einsteinsche Relativitätstheorie, die nur die Koordinatensysteme betraf, durch Berücksichtigung der Maßstabrelativität erweitert[1]) und insbesondere darauf hingewiesen, daß die Beschränkung der Ansätze für die Hamiltonsche Wirkungsfunktion auf solche, die ihr, weil sie noch mit dem Volumtensor $\sqrt{G}$[2]) zu vervielfältigen ist, das Eichgewicht -2 geben, unter den $10+4$ durch Variation der Zustandsgrößen $g^{\varrho\sigma}$ und φ_ν entstehenden Feldgleichungen der Gravitation und des Elektromagnetismus nicht nur vier, sondern fünf Identitäten entstehen läßt, so daß neben die Erhaltungssätze von Energie and Impuls noch der der Elektrizität tritt.

Um so auffallender ist es, daß Weyl in dem von ihm durchgerechneten Beispiel für die Wirkungsfunktion durch Festlegung der Eichung vor der Variation den Grundsatz der Eichinvarianz durchbricht. Trotzdem ergibt sich auch bei ihm richtig die fünfte Identität. Dieser scheinbare Widerspruch ist von mir schon in meiner Arbeit: Eine neue Erklärung des Elektromagnetismus[3]) erwähnt worden. Um ihn aufzuklären, habe ich nun eine nur in bezug auf die in ihr auftretenden Skalare spezialisierte, sonst ganz allgemeine Wirkungsfunktion untersucht, indem ich die Feldgleichungen ausrechnete. Auf diesem elementaren Wege habe ich einerseits in dem Falle des Weylschen Beispiels das Auftreten der Identität aufklären, andererseits im allgemeinen Falle deren innige Verknüpfung mit der Eichinvarianz nachweisen können, so daß man mit der von mir angegebenen Beschränkung auf den in seiner Abstraktion und Allgemeinheit schwer verständlichen Weylschen Beweis nicht mehr zurückzugreifen braucht. Deshalb verliert dieser natürlich keineswegs an Wert, weil er einmal jene Beschränkung nicht kennt und dann auch den tieferen mathematischen Zusammenhang zwischen der Eichinvarianz und der fünften Identität

[1]) H. Weyl, Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **59**, 101, 1919 oder Raum, Zeit, Materie. 4. Aufl. Berlin, Springer, 1921, §§ 35, 36.

[2]) Von Weyl, wie auch sonst üblich, mit $\sqrt{g}$ bezeichnet.

[3]) ZS. f. Phys. **13**, 221, 1923.

aufdeckt. Weil ich aber glaube, daß die folgende Ableitung leichter verständlich ist, möge sie hier veröffentlicht werden.

Auch Weyl hatte vorausgesetzt, daß in der zu untersuchenden Wirkungsfunktion außer den „Zustandsgrößen“ $g^{\varrho\sigma}$ und φ_ν nur die ersten Ableitungen beider und die zweiten Ableitungen jener nach den Koordinaten auftreten sollen. Dann können, wie Weitzenböck [1]) gezeigt hat, nur sechs Skalare als Argumente der Wirkungsfunktion auftreten. Von diesen sechs nehme ich nur drei auf, und darin liegt meine Beschränkung, nämlich $\mathfrak{f}^2 = f^{\mu\nu} f_{\mu\nu}$ $\left(\text{Weitzenböcks } \frac{W_2}{\sqrt{g}}\right)$,

$$(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*) = f^{\mu\nu} f^*_{\mu\nu} = \frac{4}{\sqrt{G}} (f_{01} f_{23} + f_{02} f_{31} + f_{03} f_{12}) \left(= \frac{W_1}{\sqrt{g}}\right)$$

und

$$-\mathfrak{F} = \mathfrak{R} + 3\,\mathrm{Div}\,\varphi + \tfrac{3}{2} g^{\mu\nu} \varphi_\mu \varphi_\nu \left(= \frac{W_6}{\sqrt{g}}; \begin{matrix}\mathfrak{R} \text{ ist die skalare} \\ \text{Riemannsche Krümmung}\end{matrix}\right).$$

Von den drei anderen ist meines Wissens nur noch das Weitzenböcksche $\frac{W_6}{\sqrt{g}}$, d. h. das Weylsche L, einmal zu einem Beispiel für die Wirkungsfunktion herangezogen worden, und zwar von Jüttner in seinen „Beiträgen zur Theorie der Materie“ [2]). Aber auch er bedient sich dessen nur für den besonderen Fall des kugelsymmetrischen Feldes, wobei dessen Einführung auch schon die Rechnungen recht verwickelt macht. Die beiden letzten Skalare sind wohl ihrer Kompliziertheit wegen bisher praktisch noch nicht verwendet worden; ebenso hat man von $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ abgesehen, weil die Variation des entsprechenden Integrals in den gewählten Beispielen identisch verschwindet [3]). Das gilt aber nur so lange, als man sich auf ganze rationale Wirkungsfunktionen beschränkt. Da ich nur in bezug auf die Argumente, nicht aber auf die Gestalt der Wirkungsfunktion spezialisiere, ist die Aufnahme von $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ nicht überflüssig.

Ich betrachte also das Wirkungsintegral $\iiiint \mathfrak{Z}\, dx^0 dx^1 dx^2 dx^3$ mit

$$\mathfrak{Z} = \mathfrak{W}[\mathfrak{F}, \mathfrak{f}^2, (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)]\sqrt{G},$$

so daß

$$d\mathfrak{Z} = \left[-\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} d(-\mathfrak{F}) + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} d(\mathfrak{f}^2) + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} d(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\right]\sqrt{G} + \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{W}}{\sqrt{G}} dG$$

$$= -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} d(-\mathfrak{F}\sqrt{G}) + \sqrt{G}\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} d(\mathfrak{f}^2) + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} d(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\right] + \frac{1}{2\sqrt{G}}\left(\mathfrak{W} - \mathfrak{F}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right) dG$$

ist.

---

[1]) R. Weitzenböck, Über die Wirkungsfunktion in der Weylschen Physik. Wiener Ber. 129 [2a], 683, 1920.

[2]) Mathemat. Ann. 87, 270, 1922.

[3]) R. Bach, Zur Weylschen Relativitätstheorie usw. Math. ZS. 9, 110, 1921.

Im folgenden benutze ich die Gleichungen auf S. 234 bis 237 meiner genannten Arbeit:

$$\frac{\partial G}{\partial g^{\varrho\sigma}} = -(2 - g^{\sigma}_{\varrho})\, G\, g_{\varrho\sigma}\ ^{1}).$$

$$\frac{\partial(-\mathfrak{H}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}}} = (2 - g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G}\left[-\frac{\partial g_{\varrho\sigma} g^{\varkappa\nu}}{\partial x^{\nu}} - g^{\varkappa\nu}\frac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\nu}} - \frac{1}{\sqrt{G}}\, g^{\varkappa\nu} g_{\varrho\sigma}\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^{\nu}}\right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{G}}\left(g^{\varkappa}_{\varrho}\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^{\sigma}} + g^{\varkappa}_{\sigma}\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^{\varrho}}\right) + \left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\} - \frac{3}{2}\, g^{\varkappa\nu}\varphi_{\nu} g_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}\left(g^{\varkappa}_{\varrho}\varphi_{\sigma} + g^{\varkappa}_{\sigma}\varphi_{\varrho}\right)\right]$$

$$\frac{\partial(-\mathfrak{H}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}} = (2 - g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G}\left[\frac{1}{2}\left(g^{\varkappa}_{\varrho} g^{\lambda}_{\sigma} + g^{\varkappa}_{\sigma} g^{\lambda}_{\varrho}\right) - g^{\varkappa\lambda} g_{\varrho\sigma}\right]$$

$$\frac{\partial(\mathfrak{f}^2)}{\partial g^{\varrho\sigma}} = (2 - g^{\sigma}_{\varrho}) \cdot 2\, g^{\mu\nu} f_{\mu\varrho} f_{\nu\sigma}$$

$$\frac{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}{\partial g^{\varrho\sigma}} = (2 - g^{\sigma}_{\varrho}) \cdot \frac{1}{2}\,(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*) g_{\varrho\sigma}$$

$$\frac{\partial(-\mathfrak{H}\sqrt{G})}{\partial \varphi_{\nu}} = 3\,\frac{\partial\sqrt{G}\, g^{\mu\nu}}{\partial x^{\mu}} + 3\sqrt{G}\, g^{\mu\nu}\varphi_{\mu}$$

$$\frac{\partial(-\mathfrak{H}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial \varphi_{\nu}}{\partial x^{\mu}}} = 3\sqrt{G}\, g^{\mu\nu}$$

$$\frac{\partial(\mathfrak{f}^2)}{\partial \dfrac{\partial \varphi_{\nu}}{\partial x^{\mu}}} = -4 f^{\mu\nu}$$

$$\frac{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}{\partial \dfrac{\partial \varphi_{\nu}}{\partial x^{\mu}}} = -4 f^{\mu\nu *}$$

und insbesondere die die Rechnung sehr abkürzende Gleichung in der Anmerkung auf S. 235:

$$\frac{\partial(-\mathfrak{H}\sqrt{G})}{\partial g^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}}\,\frac{\partial(-\mathfrak{H}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}}} + \frac{\partial^2}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}\,\frac{\partial(-\mathfrak{H}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^{\varkappa}\partial x^{\lambda}}}$$

$$= (2 - g^{\sigma}_{\varrho})\sqrt{G}\left[K_{\varrho\sigma} - \frac{\mathfrak{R}}{2} g_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}\left(\varphi_{\varrho}\varphi_{\sigma} - \frac{g^{\varkappa\lambda}\varphi_{\varkappa}\varphi_{\lambda}}{2} g_{\varrho\sigma}\right)\right].$$

---

[1]) g^{σ}_{ϱ} verwende ich statt des sonst gebräuchlichen $\delta^{\varrho}_{\sigma} = 1$ für $\varrho = \sigma$ und $= 0$ für $\varrho \neq \sigma$.

Die Variation der $g^{\varrho\sigma}$ liefert als Feldgleichungen der Gravitation:

$$\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial g^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}} + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}} = -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\cdot\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial g^{\varrho\sigma}}$$

$$+\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\cdot\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}}\right] - \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\cdot\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\right]$$

$$+\sqrt{G}\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)}\,\frac{\partial \mathfrak{f}^2}{\partial g^{\varrho\sigma}} + \sqrt{G}\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}\,\frac{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}{\partial g^{\varrho\sigma}} + \frac{1}{2\sqrt{G}}\left(\mathfrak{W} - \mathfrak{F}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right)\frac{\partial G}{\partial g^{\varrho\sigma}}$$

$$-\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\left[\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial g^{\varrho\sigma}} - \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}} + \frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\right]$$

$$+\frac{\partial \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa}\cdot\left[\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa}} - 2\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}\right] - \frac{\partial^2 \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\cdot\frac{\partial(-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \dfrac{\partial^2 g^{\varrho\sigma}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}}$$

$$+\sqrt{G}\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)}\,\frac{\partial \mathfrak{f}^2}{\partial g^{\varrho\sigma}} + \sqrt{G}\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}\,\frac{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}{\partial g^{\varrho\sigma}} + \frac{1}{2\sqrt{G}}\left(\mathfrak{W} - \mathfrak{F}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right)\frac{\partial G}{\partial g^{\varrho\sigma}},$$

[1] $$-\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\cdot\left[K_{\varrho\sigma} - \frac{\mathfrak{R}}{2}g_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}\left(\varphi_\varrho\varphi_\sigma - \frac{g^{\varkappa\lambda}\varphi_\varkappa\varphi_\lambda}{2}g_{\varrho\sigma}\right)\right]$$

$$+\frac{\partial \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa}\cdot\left[-\frac{\partial g_{\varrho\sigma}}{\partial x^\nu}g^{\varkappa\nu} - g^{\varkappa\nu}\frac{\partial g_{\varrho\sigma}}{\partial x^\nu} - \frac{1}{\sqrt{G}}g^{\varkappa\nu}g_{\varrho\sigma}\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\nu}\right.$$

$$+\frac{1}{\sqrt{G}}\left(g^\varkappa_\varrho\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\sigma} + g^\varkappa_\sigma\frac{\partial\sqrt{G}}{\partial x^\varrho}\right) + \left\{\begin{matrix}\varrho\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\} - \frac{3}{2}g^{\varkappa\nu}\varphi_\nu g_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}(g^\varkappa_\varrho\varphi_\sigma + g^\varkappa_\sigma\varphi_\varrho)$$

$$\left.-\frac{2}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\sqrt{G}\left(\frac{1}{2}g^\varkappa_\varrho g^\lambda_\sigma + \frac{1}{2}g^\varkappa_\sigma g^\lambda_\varrho - g^{\varkappa\lambda}g_{\varrho\sigma}\right)\right]$$

$$-\frac{\partial^2 \dfrac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\cdot\left[\frac{1}{2}g^\varkappa_\varrho g^\lambda_\sigma + \frac{1}{2}g^\varkappa_\sigma g^\lambda_\varrho - g^{\varkappa\lambda}g_{\varrho\sigma}\right] + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)}\cdot 2\,g^{\mu\nu}f_{\mu\varrho}f_{\nu\sigma}$$

$$+\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}\cdot\frac{1}{2}(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)g_{\varrho\sigma} - \frac{1}{2}\left(\mathfrak{W} - \mathfrak{F}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right)g_{\varrho\sigma} = 0$$

---

[1] Nach Division durch $(2 - g^\sigma_\varrho)\sqrt{G}$.

und nach Division durch $-\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}$:

$$K_{\varrho\sigma} - \frac{\mathfrak{R}}{2} g_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}\left(\varphi_\varrho \varphi_\sigma - \frac{g^{\varkappa\lambda}\varphi_\varkappa \varphi_\lambda}{2} g_{\varrho\sigma}\right) - \frac{1}{2\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}\left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} \cdot 4 g^{\mu\nu} f_{\mu\varrho} f_{\nu\sigma}\right.$$

$$\left. + g_{\varrho\sigma}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} \cdot (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*) - \mathfrak{W} + \mathfrak{F}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right)\right] = \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa} \cdot \left[\frac{g_{\varrho\sigma}}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G}\, g^{\varkappa\nu}}{\partial x^\nu}\right.$$

$$\left. + \left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\} - \frac{3}{2} g^{\varkappa\nu}\varphi_\nu g_{\varrho\sigma} + \frac{3}{2}\left(g^\varkappa_\varrho \varphi_\sigma + g^\varkappa_\sigma \varphi_\varrho\right)\right] + g_{\varrho\sigma} g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial^2 \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}\right.$$

$$\left. + \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa} \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\lambda}\right) - \left(\frac{\partial^2 \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varrho \partial x^\sigma} + \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varrho} \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\sigma}\right)$$

$$= g_{\varrho\sigma} \cdot \mathrm{Div\,Grad} \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} - \left[\frac{\partial^2 \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varrho \partial x^\sigma} - \left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\} \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa}\right]$$

$$+ g_{\varrho\sigma} g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa} \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\lambda} - \frac{3}{2} g_{\varrho\sigma} g^{\varkappa\lambda}\varphi_\lambda \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varkappa}$$

$$+ \frac{3}{2}\left(\varphi_\sigma \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\varrho} + \varphi_\varrho \frac{\partial \lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\sigma}\right). \qquad (1)$$

Die Variation der φ_ν ergibt die Feldgleichungen des Elektromagnetismus:

$$\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial \varphi_\nu} - \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu}} - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\left[\frac{\partial (-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \varphi_\nu} - \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{\partial (-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu}}\right]$$

$$+ \frac{\partial \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\mu} \cdot \frac{\partial (-\mathfrak{F}\sqrt{G})}{\partial \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu}} - \frac{\partial}{\partial x^\mu}\left[\sqrt{G}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} \frac{\partial \mathfrak{f}^2}{\partial \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu}} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} \frac{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}{\partial \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu}}\right)\right]$$

$$= -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\left[3 \frac{\partial \sqrt{G}\, g^{\mu\nu}}{\partial x^\mu} + 3\sqrt{G}\, g^{\mu\nu}\varphi_\mu - 3 \frac{\partial \sqrt{G}\, g^{\mu\nu}}{\partial x^\mu}\right]$$

$$+ \frac{\partial \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\mu} \cdot 3\sqrt{G}\, g^{\mu\nu} + 4 \frac{\partial}{\partial x^\mu}\left[\sqrt{G}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} \cdot f^{\mu\nu} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} \cdot f^{\mu\nu *}\right)\right] = 0.$$

Also lauten die Feldgleichungen des Elektromagnetismus:

$$\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial}{\partial x^\mu}\left[\sqrt{G}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)}f^{\mu\nu}+\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{ff}^*)}f^{\mu\nu *}\right)\right]$$

$$=\frac{3}{4}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}g^{\mu\nu}\left(\varphi_\mu-\frac{\partial \lg\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\mu}\right) \tag{2}$$

Sie haben natürlich die Gestalt:

$$\mathrm{Div}_\mu h^{\mu\nu}=-s^\nu \tag{3}$$

mit

$$h^{\mu\nu}=\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)}f^{\mu\nu}+\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{ff}^*)}\cdot f^{\mu\nu *} \tag{4}$$

und

$$s_\mu=-\frac{3}{4}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\left(\varphi_\mu-\frac{\partial \lg\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\mu}\right). \tag{5}$$

Aus Gleichung (5) kann man nun $\frac{\partial \lg\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\mu}$ berechnen:

$$\frac{\partial \lg\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\mu}=\varphi_\mu+\frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}s_\mu,$$

$$\frac{\partial^2 \lg\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}{\partial x^\mu \partial x^\nu}=\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu}+\frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}\left[\frac{\partial s_\mu}{\partial x^\nu}-s_\mu\left(\varphi_\nu+\frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}s_\nu\right)\right]$$

$$=\frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu}+\frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}\left[\frac{\partial s_\nu}{\partial x^\mu}-s_\nu\left(\varphi_\mu+\frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}s_\mu\right)\right]=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu}+\frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu}\right)$$

$$+\frac{2}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}\left(\frac{\partial s_\mu}{\partial x^\nu}+\frac{\partial s_\nu}{\partial x^\mu}-s_\mu\varphi_\nu-s_\nu\varphi_\mu\right)+\frac{16}{9\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right)^2}s_\mu s_\nu,$$

$$\mathrm{Div}\,\mathrm{Grad}\lg\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}=\mathrm{Div}\,\varphi-\frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}g^{\mu\nu}s_\mu\left(\varphi_\nu+\frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}}s_\nu\right);$$

denn Div s verschwindet natürlich identisch wegen der Antisymmetrie von $h^{\mu\nu}$. Setzt man alle diese Werte in die Gravitationsgleichungen (1) ein, so nehmen diese die Gestalt an:

$$K_{\varrho\sigma} - g_{\varrho\sigma}\left[\frac{\mathfrak{R}}{2} + \mathrm{Div}\,\varphi - \frac{1}{2}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\varkappa\varphi_\lambda - \frac{1}{3}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}g^{\varkappa\lambda}(s_\varkappa\varphi_\lambda + s_\lambda\varphi_\varkappa) + \frac{3}{4}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\varkappa\varphi_\lambda\right]$$
$$- \frac{1}{2}\varphi_\varrho\varphi_\sigma + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial\varphi_\sigma}{\partial x^\varrho} - 2\left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\}\varphi_\varkappa\right)$$
$$+ \frac{2}{3}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}\left(\frac{\partial s_\varrho}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial s_\sigma}{\partial x^\varrho} - 2\left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\}s_\varkappa\right) - \frac{4}{3}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}(s_\varrho\varphi_\sigma + s_\sigma\varphi_\varrho)$$
$$- \frac{1}{2}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}\left[\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)}(4\,g^{\mu\nu}f_{\mu\varrho}f_{\nu\sigma} - g_{\varrho\sigma}\mathfrak{f}^2)\right.$$
$$\left. + g_{\varrho\sigma}\left(\mathfrak{F}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}} + \mathfrak{f}^2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} - \mathfrak{W}\right)\right] = 0. \qquad (6)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung[1]) für $F_{\varrho\sigma}$ auf S. 230 meiner Arbeit und des bekannten Wertes für $\mathfrak{F}\left(= -\mathfrak{R} - 3\,\mathrm{Div}\,\varphi - \frac{3}{2}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\varkappa\varphi_\lambda\right)$ erhält man daraus:

$$-F_{\varrho\sigma} - f_{\varrho\sigma} + g_{\varrho\sigma}\left[\frac{\mathfrak{F}}{2} + \frac{1}{3}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}g^{\varkappa\lambda}(s_\varkappa\varphi_\lambda + s_\lambda\varphi_\varkappa)\right]$$
$$- \frac{1}{2}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}\left[\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)}(4\,g^{\mu\nu}f_{\mu\varrho}f_{\nu\sigma} - g_{\varrho\sigma}\mathfrak{f}^2) + g_{\varrho\sigma}\left(\mathfrak{F}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}} + \mathfrak{f}^2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} - \mathfrak{W}\right)\right]$$
$$+ \frac{2}{3}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}\left(\frac{\partial s_\varrho}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial s_\sigma}{\partial x^\varrho} - 2\left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\}s_\varkappa\right) - \frac{4}{3}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}(s_\varrho\varphi_\sigma + s_\sigma\varphi_\varrho) = 0. \qquad (7)$$

Die Verjüngung liefert wegen

$$g^{\varrho\sigma}F_{\varrho\sigma} = \mathfrak{F},$$
$$g^{\varrho\sigma}f_{\varrho\sigma} = 0,$$
$$g^{\varrho\sigma}g_{\varrho\sigma} = 4,$$
$$g^{\varrho\sigma}\left[\frac{\partial s_\varrho}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial s_\sigma}{\partial x^\varrho} - 2\left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\}s_\varkappa\right] = 2\,\mathrm{Div}\,s = 0$$

---

[1]) $-F_{\varrho\sigma} = K_{\varrho\sigma} + f_{\varrho\sigma} + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial\varphi_\varrho}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial\varphi_\sigma}{\partial x^\varrho} - 2\left\{\begin{matrix}\varrho\sigma\\ \varkappa\end{matrix}\right\}\varphi_\varkappa\right] + \frac{1}{2}g_{\sigma\varrho}\,\mathrm{Div}\,\varphi$
$- \frac{1}{2}(\varphi_\varrho\varphi_\sigma - g_{\varrho\sigma}g^{\varkappa\lambda}\varphi_\varkappa\varphi_\lambda)$; vgl. hierzu auch F. Jüttner, a. a. O. S. 280, Gl. 27 u. 28 u. S. 281, Gl. 31, wobei zu beachten ist, daß Jüttner seiner Krümmungskomponente $R_{\varrho\sigma}$ das entgegengesetzte Vorzeichen gibt gegen mein $K_{\varrho\sigma}$.

und

$$g^{\varrho\sigma}(4\,g^{\mu\nu}f_{\mu\varrho}f_{\nu\sigma} - g_{\varrho\sigma}\mathfrak{f}^2) = 4\,\mathfrak{f}^2 - 4\,\mathfrak{f}^2 = 0:$$

$$-\mathfrak{F} + 4\left[\frac{\mathfrak{F}}{2} + \frac{1}{3}\frac{1}{\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}}\,g^{\varkappa\lambda}(s_\varkappa\varphi_\lambda + s_\lambda\varphi_\varkappa)\right]$$

$$-\frac{2}{\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}}\left(\mathfrak{F}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}} + \mathfrak{f}^2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} - \mathfrak{W}\right) - \frac{4}{3}\frac{1}{\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}}\,g^{\varrho\sigma}(s_\varrho\varphi_\sigma + s_\sigma\varphi_\varrho)$$

$$-\frac{2}{\dfrac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}}}\left(\frac{\mathfrak{F}}{2}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}} + \mathfrak{f}^2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} - \mathfrak{W}\right) = 0;$$

also erhält man die fünfte Identität, die sich ja aus diesem Verfahren ergeben soll, nur dann, wenn

$$\mathfrak{F}^2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}^2} + \mathfrak{f}^2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}^2)} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} - \mathfrak{W} = 0, \tag{8}$$

d. h. wenn $\mathfrak{W}$ eine homogene Funktion ersten Grades der drei Argumente $\mathfrak{F}^2$, $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ wird. Dann hat aber $\mathfrak{W}$ natürlich das Eichgewicht -2 und $\mathfrak{Z}$ wird eichinvariant, so daß klar zu erkennen ist, daß diese Eichinvarianz für die fünfte Identität hinreichend und notwendig ist.

Wie reimt sich das nun aber mit dem Auftreten dieser Identität in Weyls Beispiel:

$$\mathfrak{W} = \frac{\alpha^2}{4} + \frac{\alpha\mathfrak{F}}{2} + \frac{\beta}{4}\,\mathfrak{f}^2$$

für die Wirkungsfunktion zusammen, das sicher nicht das Eichgewicht -2 besitzt, ja nicht einmal homogen ist, sondern sich aus drei Gliedern mit den Gewichten 0, -1 und -2 zusammensetzt? Nun, selbstverständlich ist in diesem Falle auch Gleichung (8) nicht von selbst erfüllt; die rechte Seite nimmt vielmehr den Wert $-\dfrac{\alpha(\alpha+\mathfrak{F})}{4}$ an, der also nicht identisch für jede beliebige Eichung, sondern nur für die von Weyl gewählte $\mathfrak{F} = -\alpha$ verschwindet. Kennzeichnend für die nicht eichinvarianten Ansätze für $\mathfrak{Z} = \mathfrak{W}\sqrt{G}$ ist also die Tatsache, daß sie die fünfte Identität nicht bei beliebiger Eichung liefern, sondern nur bei denjenigen, die durch die Gleichung (8) bestimmt werden, deren linke Seite nicht mehr identisch verschwindet. Deshalb kann in dem Weylschen Beispiel von einer fünften Identität nicht mehr in dem allgemeinen, d. h. von der Eichvorschrift unabhängigen Sinne die Rede sein, wie bei einem wirklich eichinvarianten Ansatz für $\mathfrak{Z}$. Trotzdem ist sein Verfahren sinnvoll, da er absichtlich seine

Wirkungsfunktion linear in $\mathfrak{Z}$ gemacht hat, um die Feldgleichungen nicht von höherer als zweiter Ordnung werden zu lassen, d. h. um die die Ableitungen von $\lg \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}$ enthaltenden Glieder in den Gleichungen (1) und (2) zum Verschwinden zu bringen. Statt so vorzugehen, wie er es tat, hätte er auch an seinem ursprünglichen Ansatze [1]):

$$\mathfrak{W} = -\frac{1}{4}\mathfrak{F}^2 + \frac{\beta}{4}\mathfrak{f}^2$$

festhalten und nach Ausführung der Variationen die Eichung, über die man ja nach Gutdünken verfügen kann, so festlegen können, daß $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} = -\frac{1}{2}\mathfrak{F}$ konstant $= \frac{\alpha}{2}$ wird. Er hätte dann genau dieselben Gleichungen erhalten; nur wäre die Ausrechnung schwieriger gewesen. Der Ersatz der für ein eichinvariantes $\mathfrak{Z}$ vorgeschriebenen quadratischen Funktion von $\mathfrak{F}$ durch eine die Rechnung vereinfachende lineare ist nun natürlich nur möglich, wenn $\mathfrak{F}$ konstant ist, dann aber auf ∞^1 viele Weisen. Weyl hat von diesen die einzige herausgegriffen, die nicht nur zur fünften Identität führt, sondern auch allein widerspruchsfrei ist; denn ersetzt man $-\frac{1}{4}\mathfrak{F}^2$ durch $\gamma\mathfrak{F} + \delta$, so wird für $\mathfrak{F} = -\alpha$:

$$-\frac{\alpha^2}{4} = -\alpha\gamma + \delta$$

und die linke Seite von Gleichung (8) zu $\frac{\alpha\gamma}{2} - \delta$. Da auch diese verschwinden muß, so bleiben eben für γ und δ nur die Werte $\frac{\alpha}{2}$ und $+\frac{\alpha^2}{4}$ übrig, die Weyl gewählt hat.

Demnach erscheint das Weylsche Verfahren nicht als unberechtigt; trotzdem möchte es mir angemessen erscheinen, $\mathfrak{Z}$ nur eichinvariant anzusetzen und die Eichung erst nach Ausführung der Variation festzulegen, da ja durch die vorliegende Arbeit auch die schwierigere dabei nötige Rechnung erledigt ist.

II. Teil. Die Gestalt der Feldgleichungen. Weyl hatte also, wie gesagt, $\mathfrak{F}$ konstant angesetzt, um in den Feldgleichungen höhere Glieder als solche zweiter Ordnung zu vermeiden. Dies ist natürlich nicht nur für das von ihm gewählte Beispiel, sondern auch in dem uns hier vorliegenden sehr allgemeinen Falle möglich, indem man die Eichung so einrichtet, daß $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}$ konstant $= \frac{\alpha}{2}$ wird. Die

[1]) Die Bezeichnungen entsprechen den von mir gebrauchten und sind bei Weyl andere.

dadurch vereinfachten Feldgleichungen 1 und 2 erweisen sich dann in hohem Grade unabhängig von der Willkür in der Wahl der Wirkungsfunktion.

Das läßt sich zunächst von den elektromagnetischen Feldgleichungen zeigen. Selbstverständlich haben diese, wie ja schon von Weyl in voller Allgemeinheit bewiesen [1]) ist, die Gestalt, die sich selbst dann nicht ändert, wenn $\mathfrak{Z}$ nicht eichinvariant ist:

$$\mathrm{Div}_\mu\, h^{\mu\nu} = -s^\nu. \tag{3}$$

Dabei fällt allerdings in dem von mir behandelten allgemeinen Fall h^μ nicht mit $f^{\mu\nu}$ zusammen, sondern setzt sich aus diesem antisymmetrischen Tensor und seinem dualen $f^{\mu\nu *}$ folgendermaßen zusammen:

$$h^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} f^{\mu\nu} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} f^{\mu\nu *}. \tag{4}$$

Selbstverständlich könnte man durch Auflösung der Divergenz

$$\mathrm{Div}_\mu\, h^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} \mathrm{Div}_\mu\, f^{\mu\nu} + f^{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} + f^{\mu\nu *} \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)},$$

wobei $\mathrm{Div}_\mu\, f^{\mu\nu *}$, das mit $\frac{\partial f_{\varrho\sigma}}{\partial x^\tau} + \frac{\partial f_{\sigma\tau}}{\partial x^\varrho} + \frac{\partial f_{\tau\varrho}}{\partial x_\sigma}$ identisch ist, verschwindet, der linken Seite von Gleichung (3) auch die Gestalt $\mathrm{Div}_\mu\, f^{\mu\nu}$ geben; ich möchte aber die Schreibweise der Gleichung (3) vorziehen.

In dieser Gleichung erhalten wir nun, wenn wir die Eichung wie oben festlegen:

$$s^\nu = -\frac{3\alpha}{8} \varphi^\nu,$$

so daß die rechte Seite genau die Weylsche Gestalt annimmt, also Proportionalität zwischen „Viererstrom“ s_μ und Potential φ_μ besteht. Natürlich ergibt sich nun auch $\mathrm{Div}\, \varphi = 0$.

Aber noch merkwürdiger ist das Verhalten der Gravitationsgleichungen. Wenn man $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} = \frac{\alpha}{2}$ setzt, erhält man in ihnen, da wegen $\mathrm{Div}\, \varphi = 0$ jetzt $\mathfrak{R} = -\mathfrak{F} - \frac{3}{2} g^{\varkappa\lambda} \varphi_\varkappa \varphi_\lambda$ ist:

$$K_{\varrho\sigma} + \frac{\mathfrak{F}}{4} g_{\varrho\sigma} = \frac{4}{\alpha} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} (g^{\mu\nu} f_{\mu\varrho} f_{\nu\sigma} - \tfrac{1}{4} g_{\varrho\sigma} \mathfrak{f}^2) - \tfrac{3}{2} \varphi_\varrho \varphi_\sigma,$$

wobei ich Eichinvarianz von $\mathfrak{Z}$ angenommen habe, wie es ja eigentlich sein soll. Nun ist, wie man sich durch Ausrechnen leicht überzeugen kann,

$$g^{\mu\nu} f_{\mu\varrho} f^*_{\nu\sigma} - \tfrac{1}{4} g_{\varrho\sigma} (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*) = 0,$$

[1]) A. a. O., S. 121.

und das skalare Produkt

$$(\mathfrak{f}\,\mathfrak{h}) = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)}\,\mathfrak{f}^2 + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}\,\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*.$$

Also wird

$$K_{\varrho\sigma} + \frac{\mathfrak{F}}{4}\,g_{\varrho\sigma} = \frac{4}{\alpha}\left(g^{\mu\nu}\,f_{\mu\varrho}\,h_{\nu\sigma} - \tfrac{1}{4}\,g_{\varrho\sigma}(\mathfrak{f}\,\mathfrak{h})\right) - \tfrac{3}{2}\,\varphi_\varrho\,\varphi_\sigma.$$

Faßt man nun $h_{\mu\nu}$ als den dem „Feldtensor“ $f_{\mu\nu}$ zugeordneten „Verschiebungstensor“ auf, so ist der Tensor der elektromagnetischen „Energie“:

$$S_{\varrho\sigma} = -\left(g^{\mu\nu}f_{\mu\varrho}h_{\nu\sigma} - \tfrac{1}{4}\,g_{\varrho\sigma}(\mathfrak{f}\,\mathfrak{h})\right) = -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)}\left(g^{\mu\nu}f_{\mu\varrho}f_{\nu\sigma} - \tfrac{1}{4}\,g_{\varrho\sigma}\mathfrak{f}^2\right). \quad (9)$$

Ersetzt man nun noch $\frac{3}{2}\,\varphi_\sigma$ durch das ihm gleiche $-\frac{4}{\alpha}\,s_\sigma$, so erhält man für die Gravitationsgleichungen:

$$K_{\varrho\sigma} + \frac{\mathfrak{F}}{4}\,g_{\varrho\sigma} = -\frac{4}{\alpha}\,(S_{\varrho\sigma} - \varphi_\varrho\,s_\sigma), \quad (10)$$

was auch immer für eine Wirkungsfunktion $\mathfrak{W}$ gewählt sein mag, wenn sie nur homogen vom ersten Grade in $\mathfrak{F}^2$, $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ ist. Sie braucht aber keineswegs ganz oder auch nur rational zu sein, sondern ist im übrigen völlig beliebig. Selbst wenn man von der Vorschrift für die Eichinvarianz von $\mathfrak{Z}$ absähe, also $\mathfrak{W}$ zu einer ganz willkürlichen Funktion der drei Skalare machte, würde sich an den Gleichungen (10) wenig ändern, da einzig und allein der Faktor von $g_{\varrho\sigma}$ nicht mehr einfach $\frac{\mathfrak{F}}{4}$, sondern

$$\frac{\mathfrak{F}}{4} + \frac{1}{\alpha}\left(\mathfrak{W} - \frac{\mathfrak{F}}{2}\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} - \mathfrak{f}^2\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}^2)} - (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\,\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}\right) = \frac{1}{\alpha}\,(\mathfrak{W} - (\mathfrak{f}\,\mathfrak{h}))$$

heißen würde. Doch soll von diesen nicht eichinvarianten Ansätzen abgesehen werden.

Die Wahl der Wirkungsfunktion hat also nur geringe Bedeutung, da sie einerseits nur die Form des Verschiebungsvektors h, andererseits aber die Eichgleichung $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} = \frac{\alpha}{2}$ bestimmt, aus welcher eine Beziehung zwischen den Fundamentalskalaren $\mathfrak{F}$, $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ hergeleitet wird.

Wegen dieser Unempfindlichkeit der Feldgleichungen gegen die Spezialisierung der Wirkungsfunktion liegt der Gedanke nahe, von einer solchen überhaupt abzusehen. Dann würde man zwar physikalisch sinnvolle Gleichungen erhalten, aber zu einer eindeutigen Bestimmung braucht man weitere Gleichungen, die $h^{\mu\nu}$ und $\mathfrak{F}$ festlegen. Dies wird dann eben durch die Spezialisierung von $\mathfrak{W}$ erreicht.

Aber man braucht sich nicht mehr so ängstlich auf ganze rationale Ansätze zu beschränken und deshalb möchte ich wieder meinen Ansatz [1]) empfehlen, um so mehr, als auch Einstein im vorigen Jahre [2]) einen bis auf einen konstanten Faktor identischen angewandt hat. Weil ich $g_{\varrho\sigma}$ durch $g_{\varrho\sigma} + \frac{\varkappa}{\mathfrak{F}} f_{\varrho\sigma}$ ersetzt hatte [3]), war ich zu der Wirkungsfunktion

$$\mathfrak{W} = \sqrt{\mathfrak{F}^4 + \frac{\varkappa^2}{2}\mathfrak{F}^2\mathfrak{f}^2 + \frac{\varkappa^4}{16}(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)^2}$$

gekommen. Dann ergibt sich für $h^{\mu\nu}$ bis auf einen skalaren Faktor gerade der antisymmetrische Teil des kontravarianten Fundamentaltensors, was gewiß bemerkenswert ist. Statt wie Weyl $\mathfrak{F}$ konstant zu erhalten, ergibt sich hier:

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} = \left(2\mathfrak{F}^3 + \frac{\varkappa^2}{2}\mathfrak{F}\mathfrak{f}^2\right) : \sqrt{\mathfrak{F}^4 + \frac{\varkappa^2}{2}\mathfrak{F}^2\mathfrak{f}^2 + \frac{\varkappa^4}{16}(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)^2} = \frac{\alpha}{2}$$

und daraus:

$$1 - \left(\frac{\alpha}{4\mathfrak{F}}\right)^2 = -\frac{\varkappa^4}{16}[\mathfrak{f}^4 - (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)^2] : \left(\mathfrak{F}^4 + \frac{\varkappa^2}{2}\mathfrak{F}^2\mathfrak{f}^2 + \frac{\varkappa^4}{16}(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)^2\right).$$

Weil in dem Energietensor der Faktor $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2}$ auftritt, könnte man

$$\mathfrak{d} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2} \cdot \sqrt{\mathfrak{f}^4 - (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)^2}$$

$$= \frac{\varkappa^2}{4}\mathfrak{F}^2 \cdot \sqrt{\mathfrak{f}^4 - (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)^2} : \sqrt{\mathfrak{F}^4 + \frac{\varkappa^2}{2}\mathfrak{F}^2\mathfrak{f}^2 + \frac{\varkappa^4}{16}(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)^2}$$

als skalare Energiedichte bezeichnen. Dann ergibt sich aber die einfache Gleichung:

$$\mathfrak{F}^4 - \frac{\alpha^2}{16}\mathfrak{F}^2 + \mathfrak{d}^2 = 0$$

oder

$$\mathfrak{d}^2 = \frac{\alpha^2}{16}\mathfrak{F}^2 - \mathfrak{F}^4; \quad \mathfrak{F}^2 = \frac{\alpha^2}{2^5} - \sqrt{\frac{\alpha^4}{2^{10}} - \mathfrak{d}^2}$$

zwischen der Krümmung $\mathfrak{F}$ und der Energiedichte $\mathfrak{d}$.

Ob die Berücksichtigung der drei übrigen Weitzenböckschen Invarianten an den Feldgleichungen etwas ändern wird, läßt sich natürlich nicht so einfach sagen. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die Hinzunahme von $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ dabei nichts ausmacht, wenn sich diese

[1]) A. a. O.

[2]) A. Einstein, Zur allgemeinen Relativitätstheorie. Berliner Akademieber. 1923, S. 32—38, Nr. 4/7. Weil Einstein neben den $g^{\varrho\sigma}$ nicht die φ_ν, sondern die $f_{\mu\nu}$ als Zustandsgrößen ansieht, ergeben sich andere Folgerungen.

[3]) $\varkappa$ ist die von mir damals $\overline{\mathfrak{F}}$ genannte Konstante.

Größe auch nicht identisch weghebt. Ich möchte aber meinen, man könnte sich mit dem hier erreichten Ergebnis begnügen, daß die in ihren einzelnen Teilen nacheinander von Mie, Einstein und Weyl eingeführten Feldgleichungen von der Wahl der besonderen Wirkungsfunktion unabhängig sind, ein schönes Beispiel von der Harmonie der physikalischen Erfahrung und der mathematischen Notwendigkeit.

Anmerkung bei der Korrektur. Der Tensor $S_{\varrho\sigma}$, der von mir als der der elektromagnetischen Energie bezeichnet wurde, besitzt als Divergenz den Ausdruck [1]):

$$\mathrm{Div}_\tau S_\sigma^\tau = f_{\sigma\tau} s^\tau + \frac{1}{8} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x^\sigma} = f_{\sigma\tau} s^\tau + \frac{\alpha}{16} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x^\sigma}.$$

Es tritt also zu der gewöhnlichen elektromagnetischen Kraft $f_{\sigma\tau} s^\tau$ noch der Ausdruck $\frac{\alpha}{16} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x^\sigma}$ hinzu, der als „Kohäsionsdruck“ bezeichnet werden könnte und die Existenz der Elektronen nach der üblichen Auffassung ermöglichen würde. Doch soll damit keineswegs der Weylschen Auffassung vom Wesen der Materie widersprochen werden, daß die Weltröhren der Elektronen Singularitätenkanäle seien, die der Welt einen mehrfachen Zusammenhang geben, um so weniger als ich diesen Gedanken ungefähr gleichzeitig mit Weyl vertreten habe.

Bildet man nun übrigens die Divergenz in den Gravitationsgleichungen, so erhält man leicht die vier übrigen Identitäten.

---

[1]) Wegen der Ableitung vgl. meine Arbeit: Die Feldgleichungen der Gravitation usw., Ann. d. Phys. **63**, 115, 1920 auf S. 140 u. 141; die damals mit $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{ff}^*)$ bezeichneten Größen habe ich jetzt aber folgerichtiger $\frac{1}{2}\mathfrak{f}^2$ und $\frac{1}{2}(\mathfrak{ff}^*)$ genannt.

Die Intensität mehrfacher Spektrallinien.

Von **H. B. Dorgelo** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht.)

(Eingegangen am 23. Januar 1924.)

In dieser Zeitschrift[1]) wurde eine Methode beschrieben, welche das Intensitätsverhältnis von Spektrallinien gruppen zu bestimmen gestattete, deren Komponenten einen so geringen Unterschied an Wellenlänge aufweisen, daß die photographische Platte genau so empfindlich gerechnet werden darf für Licht von gleicher Intensität von beiden Wellenlängen. Diese Methode wird in der Folge als „Methode A" bezeichnet werden.

In dem erwähnten Aufsatz wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Methode nicht ohne weiteres auf jenen Fall angewandt werden dürfe, wo die Komponenten der Liniengruppe weit auseinander liegen, daß aber im Physikalischen Laboratorium in Utrecht eine Methode ausgearbeitet worden sei (mit Hilfe einer energetisch geeichten Lampe), welche es ermögliche, auch das Intensitätsverhältnis von Dubletten und Tripletten zu untersuchen, deren Komponenten einen großen Unterschied an Wellenlängen aufweisen.

Dies ist unter anderem der Fall bei den Dubletten von Rb, Cs und den Tripletten von Cd und Zn.

Es folgt hier die Beschreibung, wie jene energetisch geeichte Lampe für unsere Intensitätsbestimmungen angewendet wird. Diese Methode wollen wir als „Methode B" bezeichnen.

Wurden also Liniengruppen, deren Komponenten geringen Unterschied an Wellenlängen aufwiesen, untersucht, so wurde „Methode A" befolgt; lagen die Komponenten weit auseinander, so wurde „Methode B" angewandt.

„Methode B" schließt sich ganz an die bereits beschriebene „Methode A" an.

Die zu untersuchende Liniengruppe wird genau in derselben Weise wie bei „Methode A" photographiert. Wir können von den so bekommenen Aufnahmen dann wohl die Schwärzungen messen, welche durch die Linien auf einer photographischen Platte erzeugt werden, doch das Verhältnis der Intensitäten können wir aus den Schwärzungen nicht ohne weiteres bestimmen; hängt doch die

[1]) ZS. f. Phys. **13**, 206, 1923.

Schwärzung nicht bloß von der Intensität, sondern auch von der Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes ab. Will man das richtige Intensitätsverhältnis finden, so ist zuerst nötig, daß man das Empfindlichkeitsverhältnis der benutzten Platte für Licht verschiedener Wellenlänge bestimmt. Dieses wurde erzielt mit Hilfe einer von den Herren v. d. Bosch und Doornebal energetisch geeichten Lampe [1]).

Auf derselben Platte, auf welcher die zu untersuchende Liniengruppe photographiert worden war, wurde für dasselbe Wellenlängengebiet eine Aufnahme gemacht, wobei die erwähnte Lampe als Lichtquelle diente. Eine Aufnahme des Spektrums der geeichten Lampe geschieht genau nach „Methode A", so daß auch das kontinuierliche Spektrum in einer einzigen Aufnahme in verschiedenen Intensitäten photographiert wurde. Die Weise, in der das Intensitätsverhältnis der Linien berechnet wird, wird hier mit Hilfe eines Beispiels näher erörtert werden. Wir wählen dazu die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten des Tripletts $1p - 1s$ (λ 5085, 4799, 4678) von Cd [2]). Das betreffende Triplett wurde mittels einer panchromatischen Wratten-Wrainright-Platte aufgenommen. Die Stromstärke des Bogens war ± 6 Amp.

Aus der Photometrierung der Platte 93 und nach der Ausdehnung der Schwärzungskurve stellte sich heraus, daß 90 bis 91 Proz. der Linie λ 5085 dieselbe Schwärzung erzeugte wie 100 Proz. der Linie λ 4799 und 40 bis 45 Proz. der Linie λ 5085 dieselbe Schwärzung erzeugte wie 100 Proz. der Linie λ 4678. Wäre die Platte also für das Licht dieser drei Wellenlängen gleich empfindlich gewesen, so wäre das Intensitätsverhältnis der Linien

$$100 : 90 \text{ bis } 91 : 40 \text{ bis } 45 \qquad \text{(a)}$$

gewesen. Das auf derselben Platte für das betreffende Wellenlängegebiet aufgenommene Spektrum der geeichten Lampe zeigte, nachdem

---

[1]) Prinzipiell ist diese Eichung beschrieben worden in „Scripta Universitatis atque Bibliothecae Hierosolymitonorum" L. S. Ornstein 1923, VIII. Eine verbesserte Methode wird nächstens in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

[2]) Sehr deutlich wird sich dabei die Bedeutung dieser Methode zeigen. Auf einer unserer Platten erzeugte die Linie $\lambda = 4799$ eine größere Schwärzung als die Linie $\lambda = 5085$, während es sich nach Bestimmung des Empfindlichkeitsverhältnisses der Platte für die Wellenlängen 5085 Å und 4799 Å herausstellte, daß die Energien der Linie 4799 Å nur 60 Proz. von denen der Linie 5085 Å betrugen. So kommt es, daß das Intensitätsverhältnis, so wie es z. B. in den Tafeln von Fowler (A. Fowler, Report on Series in Line Spectra, S. 143, 1922) angegeben wurde, welche nach den Schwärzungen auf der photographischen Platte veranschlagt worden sind, nicht richtig ist.

die Schwärzungskurven festgestellt worden waren, daß 100 Proz. Licht von λ 5085 der geeichten Lampe eine gleiche Schwärzung erzeugte wie 100 Proz. Licht von λ 4799, und daß 92 Proz. Licht von λ 5085 der geeichten Lampe eine gleiche Schwärzung erzeugte wie 100 Proz. Licht von λ 4678. Weiter ergab sich aus der Eichungskurve der benutzten Lampe, daß die Energien der betreffenden Wellenlängen E_λ in folgendem Verhältnis zueinander standen:

$$E_{5085} : E_{4799} : E_{4678} = 7{,}1 : 4{,}57 : 3{,}75. \qquad \text{(b)}$$

Die Empfindlichkeit G_λ der Platte verhält sich also für die betreffenden Wellenlängen wie:

$$G_{5085} : G_{4799} : G_{4678} = 1 : \frac{7{,}1}{4{,}57} : \frac{7{,}1}{3{,}75} \cdot \frac{92}{100}. \qquad \text{(c)}$$

Um das richtige Intensitätsverhältnis zwischen den Linien zu bestimmen, mußte man die unter (a) festgestellten Werte also noch beziehungsweise mit dem Umgekehrten der unter (c) erwähnten Zahlen multiplizieren. Die wahren Intensitäten J_λ der genannten Linien verhalten sich also wie:

$$J_{5085} : J_{4799} : J_{4678} = 100 : 90 \text{ bis } 91 \cdot \frac{4{,}57}{7{,}1} : 40 \text{ bis } 45 \cdot \frac{3{,}75}{7{,}1} \cdot \frac{100}{92},$$

$$J_{5085} : J_{4799} : J_{4678} = 100 : 58 \text{ bis } 59 : 23 \text{ bis } 25.$$

Tabelle 1. Natrium.

Platte	Metall	i Amp.	λ	Intensitätsverhältnis	Kontinuierl. Untergrund Proz.	Intensitätsverhältnis korrigiert	Serie [1]	Methode
64[1]	Na	7 bis 8	6160 : 6154	100 : 50 bis 51	± 3	100 : 49	1π — 3σ	A
64[4]	„	3,5	6160 : 6154	100 : 52	± 3	100 : 50	1π — 3σ	„
64[10]	„	8	6160 : 6154	100 : 50 „ 52	± 3	100 : 48 bis 50	1π — 3σ	„
69[1]	„	6,8	5153 : 5149	100 : 53	± 6	100 : 50	1π — 4σ	„
69[3]	„	4,5	5153 : 5149	100 : 52	± 3	100 : 50	1π — 4σ	„
70[5]	„	4,5	5153 : 5149	100 : 54	± 8	100 : 50 [2]	1π — 4σ	„
64[8]	„	4	5688 : 5682	100 : 50	0	100 : 50	1π — 3δ	„
66[1]	„	6,4	5688 : 5682	100 : 50	0	100 : 50	1π — 3δ	„
66[5]	„	2,5	5688 : 5682	100 : 50	0	100 : 50	1π — 3δ	„
24	„	2,5	5688 : 5682	100 : 50	0	100 : 50	1π — 3δ	„
20	„	2,5	5688 : 5682	100 : 50	0	100 : 50	1π — 3δ	„
69[5]	„	4,4	4982 : 4978	100 : 53	± 3	100 : 50	1π — 4δ	„
69[7]	„	2,6	4982 : 4978	100 : 52	?	—	1π — 4δ	„
70[7]	„	4,1	4982 : 4978	100 : 53	?	—	1π — 4δ	„

[1]) Serienbezeichnung nach dem Report von A. Fowler.

[2]) Für die Komponenten der Dubletten der II. N. S. von Na fand auch H. Bartels (ZS. f. Phys. 14, 169—172, 1923) das Intensitätsverhältnis 2 : 1.

Tabelle 1 (Fortsetzung). Kalium.

Platte	Metall	λ	Intensitätsverhältnis	Serie	Methode
58[4]	K	5802 : 5782 [1])	100 : 49 bis 54	$1\pi - 4\sigma$	A
58[1]	„	5802 : 5782	100 : 48 „ 52	$1\pi - 4\sigma$	„
58[3]	„	5802 : 5782	100 : 52 „ 55	$1\pi - 4\sigma$	„
25	„	5339 : 5323	100 : 47	$1\pi - 5\sigma$	„
38	„	5339 : 5323	100 : 49	$1\pi - 5\sigma$	„
72[3, 4]	„	5339 : 5323	100 : 52	$1\pi - 5\sigma$	„
25	„	5832 : 5812	100 : 52	$1\pi - 4\delta$	„
10	„	5832 : 5812	100 : 48	$1\pi - 4\delta$	„
72	„	5832 : 5812	100 : 51 „ 52	$1\pi - 4\delta$	„
25	„	5359 : 5342	100 : 50	$1\pi - 5\delta$	„
72[3, 4]	„	5359 : 5342	100 : 50	$1\pi - 5\delta$	„
		Rubidium.			
84	Rb	6160 : 6071	100 : 50 bis 54	$1\pi - 4\sigma$	B
98	„	6160 : 6071	100 : 53	$1\pi - 4\sigma$	„
84	„	6298 : 6206	100 : 50	$1\pi - 4\delta$	„
98	„	6298 : 6206	100 : 52 „ 54	$1\pi - 4\delta$	„
86[1]	„	5724 : 5648	100 : 50	$1\pi - 5\delta$	„
86[3]	„	5724 : 5648	100 : 53	$1\pi - 5\delta$	„
86[1]	„	5431 : 5362	100 : 53	$1\pi - 6\delta$	„
86[3]	„	5431 : 5362	100 : 50	$1\pi - 6\delta$	„
		Cäsium.			
19	Cs	6212 : 6217	100 : 15	$1\pi - 5\delta$	A
84	„	—	100 : 16	$1\pi - 5\delta$	„
82	„	identisch	100 : 17	$1\pi - 5\delta$	„
84	„	6212 : 6010	100 : 63	$1\pi - 5\delta$	B
82	„	6034 : 5839	100 : 66 bis 67	$1\pi - 5\sigma$	„
97	„	—	100 : 66	$1\pi - 5\sigma$	„

Mit Hilfe der beschriebenen Methoden A und B werden bestimmt die Intensitätsverhältnisse der Linien von:

1. Dubletten der zweiten Nebenserie der Alkalien Na, K, Rb und Cs,
2. Dubletten der ersten Nebenserie der Alkalien Na, K, Rb und Cs (bei Cs ist dies ein zusammengesetztes Dublett),
3. Tripletten der zweiten Nebenserie der Erdalkalien Mg, Ca, Zn und Cd,
4. einigen Tripletten von Mn,
5. einigen Tripletten der bd-Serie von Ca und Sr,

[1]) Da der für diese Dublette angegebene Wert in ZS. f. Phys. **13**, 209, 1923 von den sonst für andere Dublette gefundenen Werten abwich, wurden besonders auch deshalb, weil die ersten Aufnahmen ziemlich schwach waren, diese Dublette mit obigem Ergebnis einer neuen Prüfung unterzogen.

während ich einen Anfang gemacht habe mit der Untersuchung:

6. zusammengesetzter Triplette ($p\,d$-Gruppen) von Ca und Sr,

7. einiger $p\,p'$- und $d\,d'$-Gruppen von Ca und Sr,

8. von Multipletten von Mn, Mo, V und Cr.

Über die unter 6 bis 8 erwähnten zusammengesetzten Triplette und Multiplette hoffe ich später Bericht zu erstatten.

Oft war es notwendig, eine Korrektur für das kontinuierliche Licht anzubringen, das als Untergrund zwischen den Linien sichtbar ist. Für diesbezügliche Einzelheiten verweise ich auf meine Dissertation, deren Veröffentlichung an der Universität Utrecht bevorsteht.

Die Tabellen zeigen die bis jetzt erzielten Ergebnisse.

Wie aus den Angaben erhellt, werden die Aufnahmen bei Na, was die Stromstärke des Bogens betrifft, unter verschiedenen Umständen gemacht. Dies wurde näher untersucht, um einer möglichen Beeinflussung der Übergangsmöglichkeiten des Elektrons durch die Erregungsbedingungen nachzuspüren. Auch bei der Aufnahme von Mg hat dies stattgefunden. Es zeigt sich, daß keine Beeinflussung vorhanden war.

Die Linien der letzten Dublette waren ziemlich schwach. Die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes ist etwa 25 Proz. von der stärksten Linie. Wird also dafür korrigiert, so wird das Verhältnis hier gleichfalls ungefähr 100:50.

Überblickt man die Ergebnisse der Alkalien, so zeigt sich also, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Dublette der Alkalien gleich **100:50** oder **2:1** ist.

Bemerkenswert ist es auch, daß bei dem zusammengesetzten Dublett von Cs die Summe der Intensitäten der Linien 6212 und 6217 sich zu der Intensität der Linie 6010 verhält nahezu wie 2:1.

Bei Na, K und Rb fallen bekanntlich die mit $\lambda\,6212$ und $\lambda\,6217$ von Cs korrespondierenden Linien zusammen und werden dort als eine Linie gemessen (Tabelle 2).

Aus den Ergebnissen für die Erdalkalien folgt also, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Triplette eines Triplettsystems wiedergegeben werden kann durch die Zahlen

$$\frac{5}{2} : \frac{3}{2} : \frac{1}{2}.$$

Prof. A. Sommerfeld äußerte nun, nachdem er diese Ergebnisse erfahren hatte (Prof. L. S. Ornstein erwähnte obige Angaben bereits in einem von ihm gehaltenen Vortrag auf dem Deutschen Physikertag in Bonn, September 1923), die Vermutung, daß die gefundene Zahlenordnung sich wahrscheinlich bei den Tripletten von Quartett-, Quintett-, Sextett, Septett- und Oktettsystemen fortsetzen würde. Betrachtet man

Tabelle 2.

Platte	Metall	λ	Intensitätsverhältnis	Serie	Methode
63[1]	Mg	5183 : 5172 : 5167	100 : 63 : 23	$1p - 1s$	A
63[2]	„	5183 : 5172 : 5167	100 : 63 : 23	$1p - 1s$	„
63[6]	„	5183 : 5172 : 5167	100 : 63 : 23[5]	$1p - 1s$	„
63[7]	„	5183 : 5172 : 5167	100 : 63 : 23	$1p - 1s$	„
63[8]	„	5183 : 5172 : 5167	100 : 62 : 23	$1p - 1s$	„
63[9]	„	5183 : 5172 : 5167	100 : 62 : 23	$1p - 1s$	„
62	„	5183 : 5172 : 5167	100 : 60 : 21	$1p - 1s$	„
111[2]	Ca	6162 : 6122 : 6102	100 : 62 : 20	$1p - 1s$	B
111[3]	„	6162 : 6122 : 6102	100 : 55 : 22[5]	$1p - 1s$	„
112[3]	„	6162 : 6122 : 6102	100 : 65 : 26 [1])	$1p - 1s$	„
113[3]	Zn	4810 : 4722 : 4680	100 : 56 bis 59 : 20	$1p - 1s$	„
113[1]	„	4810 : 4722 : 4680	100 : 59 „ 62 : 19	$1p - 1s$	„
95	„	4810 : 4722 : 4680	100 : 62 : 22	$1p - 1s$	„
88	„	4810 : 4722 : 4680	100 : 58,5 : 20	$1p - 1s$	„
92	Cd	5085 : 4799 : 4678	100 : 65 : 26	$1p - 1s$	„
93	„	5085 : 4799 : 4678	100 : 58 : 22	$1p - 1s$	„

nämlich auch das Dublett der Alkalien als ein Triplett, dessen dritte Komponente eine Intensität Null hat, so kann man die erzielten Ergebnisse in dieser Weise schreiben: Das Intensitätsverhältnis der Triplettkomponenten eines Dublettsystems ist $\frac{4}{2} : \frac{2}{2} : \frac{0}{2}$. Das Intensitätsverhältnis der Triplettkomponenten eines Triplettsystems ist $\frac{5}{2} : \frac{3}{2} : \frac{1}{2}$. Sommerfeld vermutete nun, daß das Verhältnis der Triplettkomponenten eines Quartettsystems $\frac{6}{2} : \frac{4}{2} : \frac{2}{2}$, eines Quintettsystems $\frac{7}{2} : \frac{5}{2} : \frac{3}{2}$, eines Sextettsystems $\frac{8}{2} : \frac{6}{2} : \frac{4}{2}$, eines Septettsystems $\frac{9}{2} : \frac{7}{2} : \frac{5}{2}$, eines Oktettsystems $\frac{10}{2} : \frac{8}{2} : \frac{6}{2}$ sein würde.

Tabelle 3.

Platte	Metall	i Amp.	λ	Intensitätsverhältnis gemessen	Intensitätsverhältnis erwartet	Methode
105[1]	Mn	± 6	6021 : 6016 : 6013	100 : 77 : 53	100 : 75 : 50	A
105[2]	„	± 6	6021 : 6016 : 6013	100 : 77 : 55	100 : 75 : 50	„
106[1]	„	± 6	4823 : 4783 : 4754	100 : 81 : 61	100 : 80 : 60	B
106[3]	„	± 6	4823 : 4783 : 4754	100 : 79 : 62	100 : 80 : 60	„

[1]) Wenn die Konzentration des Salzes im Bogen stark war, so ergab sich als Intensitätsverhältnis 6162 : 6122 : 6102 = 100 : $\pm$ 80 : $\pm$ 40. Die Ursache wird Selbstumkehrung sein.

In einer schriftlichen Mitteilung hatte Herr Sommerfeld die Güte, mir geeignete Triplette anzugeben, damit ich untersuchen könnte, inwiefern diese Vermutung richtig sei. Von den angegebenen Tripletten wurden von mir bis jetzt das Triplett 6021, 6016, 6013 von Mn (Sextettsystem) und das Triplett 4823, 4783, 4754 von Mn (Oktettsystem) untersucht.

Die anderen Gruppen bieten, teils weil sie zu schwach sind, teils weil sie zu weit im Roten liegen, noch verschiedene Schwierigkeiten dar, welche aber, wie wir hoffen, überwunden werden können.

Das Ergebnis bezüglich der Mn-Triplette wird in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 4.

s	$\frac{1}{2}$					Singulette						1					Dublette								s
p			$\frac{3}{2}$									1		2											p
d					$\frac{5}{2}$									2		3									d
b							$\frac{7}{2}$									3		4							b
s			$\frac{3}{2}$					Triplette						2					Quartette						s
p	$\frac{1}{2}$		$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$							1		2		3									p
d			$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$					1		2		3		4							d
b					$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$		$\frac{9}{2}$					2		3		4		5					b
s					$\frac{5}{2}$			Quintette								3			Sextette						s
p			$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$							2		3		4							p
d	$\frac{1}{2}$		$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$		$\frac{9}{2}$			1		2		3		4		5					d
b			$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$		$\frac{9}{2}$		$\frac{11}{2}$	1		2		3		4		5		6			b
s							$\frac{7}{2}$	Septette										4	Oktette						s
p					$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$		$\frac{9}{2}$							3		4		5					p
d			$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$		$\frac{9}{2}$		$\frac{11}{2}$			2		3		4		5		6			d
b	$\frac{1}{2}$		$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$		$\frac{9}{2}$		$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	1	2		3		4		5		6		7	b

Die Übereinstimmung zwischen diesen Wahrnehmungen und Sommerfelds Vermutung ist wohl sehr auffallend.

Betrachten wir Tabelle 4 der von Landé[1]) eingeführten J-Werte der Spektralterme, so kann man die gefundenen Ergebnisse zu folgender Regel zusammenfassen:

Das Intensitätsverhältnis der Komponenten einfacher Dublette und Triplette wird durch das Verhältnis der J-Werte der Endniveaus wiedergegeben.

Die J-Werte von Landé sind identisch mit den Werten $j + \frac{1}{2}$ von Sommerfeld, wo j die innere Quantenzahl des Terms in der jetzt von ihm vertretenen Normierung[2]) bedeutet. Wir können also auch sagen, daß sich die Intensitäten verhalten wie die Werte von $2j + 1$ für die Endniveaus.

Unter diese Regel werden auch die Triplette der bd-Serie fallen müssen, wofern dabei das b-Niveau noch nicht geteilt ist. Man nimmt alsdann drei Linien wahr, welche einem Übergang des Elektrons eines einzigen b-Niveaus nach den drei d-Niveaus d_1, d_2, d_3 entsprechen.

Dieser Fall tritt unter anderem ein bei dem Triplett 4585, 4581, 4578 von Ca und dem Triplett 4892, 4869, 4855 von Sr[3]).

Die dabei bestimmten Intensitätsverhältnisse waren:

Tabelle 5.

Platte	Metall	λ	Intensitätsverhältnis
126^5	Ca	4585 : 4581 : 4578	100 : 70 bis 74 : 44,5 $= \frac{7}{2} : \frac{5}{2} : \frac{3}{2}$
117^4	Sr	4892 : 4869 : 4855	100 : 70 : 44 $= \frac{7}{2} : \frac{5}{2} : \frac{3}{2}$ [4])
117^2	„	—	100 : 71 : 44 $= \frac{7}{2} : \frac{5}{2} : \frac{3}{2}$ [4])

Die gefundenen Werte entsprechen durchaus der obengenannten Regel. Es wird nun weiter von Bedeutung sein, zu verfolgen, wie die Intensitätsverhältnisse bei zusammengesetzten Tripletten und Multipletten der verschiedenen Serien sind.

Wie schon gesagt, wurde mit der Untersuchung einiger dieser Liniengruppen bereits angefangen.

---

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

[2]) Vgl. Ann. d. Phys., Januar 1924, Wien-Heft.

[3]) Die Aufspaltung der Linien 4892 und 4869 war im Spektrographen bei einer schmalen Spalte zwar noch wahrnehmbar, aber die Spalte wurde bei der Aufnahme so weit genommen, daß die drei Komponenten von 4892 und die zwei Komponenten von 4869 sich deckten.

[4]) Der kontinuierliche Untergrund, wofür hier nicht korrigiert wurde, war höchstens 2 Proz.

Untersuchung der Grubenluft in den Schneeberger Gruben auf den Gehalt an Radiumemanation.

Von **P. Ludewig** und **E. Lorenser** in Freiberg.

(Eingegangen am 29. Januar 1924.)

Das Gebiet von Schneeberg-Oberschlema ist in radioaktiver Beziehung besonders ausgezeichnet. Bei den systematischen Untersuchungen der Quellen in Sachsen auf den Gehalt an Radiumemanation, die in den Jahren 1908 bis 1912 von Schiffner, Weidig und Friedrich[1]) ausgeführt worden sind, zeigte es sich unter anderem, daß in der Nähe von Oberschlema der sogenannte Marx-Semmler-Stolln, der sich durch das Grubengebiet der dortigen Gegend hindurchzieht, einen außergewöhnlich hohen Gehalt an Radiumemanation in den Wässern und in der Luft aufwies. Die näheren Untersuchungen von Friedrich ergaben in der Nähe von Oberschlema in einem Seitenflügel besonders hohe Aktivitäten, die dann durch Bohrung zur Aufschließung einiger jetzt im Radiumbad Oberschlema verwendeter Quellen führten. Als neuerdings die Frage nach der Entstehung der sogenannten Schneeberger Bergkrankheit der Bergleute in den Schneeberger Gruben auftauchte, war es bei den in Oberschlema gefundenen großen Emanationsmengen nicht von der Hand zu weisen, daß auch im Schneeberger Gebiete große Emanationsmengen hervortreten und daß die genannte Krankheit durch radioaktive Einflüsse hervorgebracht sein könnte. Die Schneeberger Bergkrankheit ist ein Lungenkrebs, der bei den Bergleuten der Schneeberger Gruben auftritt und der schon vielfach von medizinischer Seite untersucht worden ist. Neuerdings kommen Rostoski und Saupe[2]) nach der Untersuchung der Belegschaft der Schneeberger Gruben zu dem Schlusse, daß „bei den Bergleuten der Schneeberger Erzgruben in auffallend hohem Prozentsatz mehr oder minder schwere Veränderungen des Lungenröntgenbildes angetroffen“ werden und daß „an dem gehäuften Vorkommen des Lungenkrebses bei der kleinen Berufsgruppe der Schneeberger Erzbergleute festgehalten werden muß“. Es lag nahe, für die Entstehung dieses Lungenkrebses das dauernde Einatmen emanationshaltiger Luft in den Gruben verantwortlich zu machen. Vom unterzeichneten Institut wurden Untersuchungen der Grubenluft

---

[1]) Schiffner, Weidig und Friedrich, Radioaktive Wässer in Sachsen, I bis IV. Freiberg, Verlag von Craz u. Gerlach, 1908 bis 1912.

[2]) Rostoski und Saupe, Verh. d. Deutsch. Röntgengesellschaft **14**, 35, 1923.

in der Zeit vom 11. bis 24. September 1923 ausgeführt. Im folgenden soll über die Ergebnisse dieser Messungen berichtet werden.

Zu den Untersuchungen der Grubenluft wurde von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ein Betrag zur Verfügung gestellt, der es ermöglichte, die Konstruktionsmaterialien für die Meßapparatur, die in der Werkstatt des Radium-Instituts gebaut wurde, zu beschaffen. Die Reisekosten und die Aufenthaltskosten in Schneeberg wurden vom sächsischen Finanzministerium übernommen.

Für die Messungen der Grubenluft wurde eine Apparatur hergestellt, die im wesentlichen die Form des gebräuchlichen Fontaktoskops besaß. Um größere Empfindlichkeit zu erreichen, wurde statt des Blättchenelektrometers ein Wulfsches Einfadenelektrometer eingebaut. Es wurde eine größere Zahl von Kannen von je 10 Liter Inhalt hergestellt, die abwechselnd benutzt wurden, damit zwischen den einzelnen Messungen der Normalverlust sich wieder auf einen günstigen Wert einstellen konnte. Der Normalverlust war bei den einzelnen Messungen durchschnittlich von der Größenordnung von 100 Volt pro Stunde. Das Elektrometer wurde vor und nach den Messungen auf seine Voltwerte geeicht. Die Volt-Eichkurve hatte sich während der Messungen nicht geändert.

Für die Eichung der Apparatur auf Emanationsmengen wurden Normallösungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt [1]) benutzt. Die von diesen Lösungen erzeugte Emanation wurde in die Kannen gebracht und der Voltabfall gemessen. Für verschiedene Emanationsmengen ergaben sich so Werte für den Voltabfall pro Stunde, die in eine Eichkurve eingetragen wurden.

Der Gehalt an Radiumemanation in 1 Liter Luft wurde nach den Beschlüssen der Freiberger Radiumtagung [2]) (Mai 1921) in Eman pro Liter berechnet (1 Eman $= 10^{-10}$ Curie). Zum Vergleich mit früheren Messungen ist jeder Wert auch auf Mache-Einheiten umgerechnet, wobei 3,64 Eman $=$ 1 ME gesetzt wurde.

Es wurde zunächst versucht, die Messungen an Ort und Stelle innerhalb der Gruben vorzunehmen. Dies scheiterte an dem dort herrschenden großen Feuchtigkeitsgehalt der Luft, bei der die Isolation des Elektrometers versagte. Die Messungen mußten daher über Tage ausgeführt werden.

Zur Füllung der Kannen mit der Grubenluft wurde je nach den örtlichen Verhältnissen eine der folgenden beiden Methoden benutzt.

---

[1]) Phys. ZS. **24**, 286, 1923.

[2]) P. Ludewig, Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen 1921, S 10; Phys. ZS. **22**, 368, 1921.

Stand Leitungswasser zur Verfügung, das genügend inaktiv war, so wurden die Kannen über Tage (zum Teil oder ganz) mit Leitungswasser gefüllt. Beim Ausfließen des Wassers an Ort und Stelle füllten sich die Kannen mit der zu messenden Grubenluft. War kein inaktives Wasser zur Verfügung, so wurde die Grubenluft durch ein Handgebläse durch die Kannen gedrückt. Durch längeres Betätigen des Handgebläses wurde dafür gesorgt, daß die Kannen sich vollkommen mit Grubenluft füllten.

Infolge des Temperatur- und Druckunterschiedes zwischen dem Ort der Luftentnahme unter Tage und dem Ort, an dem die Messungen über Tage ausgeführt wurden, ergaben sich Fehlerquellen, so daß die Genauigkeit der Messungen nur etwa 10 Proz. beträgt. Diese Genauigkeit ist aber hinreichend, denn in den einzelnen Gruben herrscht zumeist eine natürliche Wetterführung, so daß dadurch der Emanationsgehalt der Luft Schwankungen von mindestens der gleichen Größenordnung unterworfen ist.

Die Messungen wurden in dankenswerter Weise von der Grubenverwaltung unterstützt. Nach Möglichkeit wurde an solchen Stellen gemessen, an denen vorher Bohrmehlproben entnommen und gemessen worden waren (s. weiter unten). Außerdem wurden Luftproben auch entnommen in alten, nicht mehr befahrenen Gängen oder solchen Gängen, in denen früher Uranpecherz gefunden worden war.

Es wurde in den folgenden Gruben gemessen:

„Weißer Hirsch“	an neun	Stellen	verschiedener	Teufe
„Türkschacht“	„ fünf	„	„	„
„Neujahrsschacht“	„ acht	„	„	„
„Siebenschlehen“	„ sechs	„	„	„
„Beustschacht“	„ sieben	„	„	„

Dabei ist folgendes im allgemeinen zu bemerken:

Durch das ganze Grubengebiet zieht sich, wie erwähnt, der Marx-Semmler-Stolln hindurch, der die Grubenwässer aller Gruben abführt. Infolgedessen sind sämtliche Gruben durchschlägig. Die Luftmengen in den Gruben stehen also miteinander in Verbindung, so daß emanationshaltige Luft von einer Grube in die andere gelangen kann. Eine künstliche Wetterführung ist nicht vorhanden. Die natürliche Wetterführung bewirkt an den Schachtöffnungen und zum Teil in den Gängen einen sehr lebhaften Lufttransport. Dagegen stagniert in toten Winkeln und zum Teil vor Ort die Luft vollkommen.

Die Ortsangaben in den Tabellen werden in der Teufe auf den Marx-Semmler-Stolln bezogen, z. B. 60 Lachter (120 m) über Marx-Semmler-Stolln.

Tabelle 1. „Weißer Hirsch".

Nr.		Bohrmehlprobe	Wetterführung	Eman Liter	M.-E. Liter	
1	Abbau v. d. 20. Lachterstrecke a. d. Katharina-Flachen. Vom Schrotschacht im Südosten 6. Stoß, vor Ort . .	13	schwach	23,9	6,6	Vor Ort
2	Desgl. 3. Stoß, vor Ort	14	schwach	27,6	7,6	Vor Ort
3	Desgl. auf der Lachterstrecke	—	schwach	25,6	7,0	Auf d. Strecke
4	Am Schrotschacht, 20-Lachter-Ort . . .	—	stark	6,3	1,7	Am Schacht
5	62 Lachter vom Treibschacht n. unten. Vor der Dynamitkammer .	—	schwach	24,0	6,6	Toter Winkel
6	62 Lachter vom Treibschacht Parzifal-Morgengang gegen Nordosten, b. Wasserdamm	—	Null	32,2	8,8	Toter Winkel
7	54 m-Strecke über dem Marx-Semmler-Stolln auf dem Katharina Flachen	11	stark	12,8	3,5	Vor Ort, alter Bau
8	Desgl. gegen Südost . .	—	stark	13,3	3,7	Auf d. Strecke, alter verschütt. Gang
9	Auf dem Landgrafen-Stolln am Ende . . .	—	Null	12,2	3,3	Ende d. Strecke, alter Bau

Füllung der Kannen bei 1, 2, 3, 4, 8 durch Einblasen, bei 5, 6, 7, 9 durch Ausfließenlassen.

Tabelle 2. „Türkschacht".

Nr.		Bohrmehlprobe	Wetterführung	Eman Liter	M.-E. Liter	
10	Hahnekräher-Stolln. Auf dem Türk-Flachen	20	Null	4,1	1,1	Vor Ort
11	Abbau über 30 m-Strecke über Fürsten-Stolln a. d. Katharina-Flachen	16	mittel	12,2	3,3	Vor Ort
12	Fürsten-Stolln, Stollnort	17	mittel	59,8	16,4	Vor Ort
13	Überhauen. Über 22 m-Strecke über d. Marx-Semmler-Stolln . . .	18	Null	18,6	5,1	Im Überhauen, Schacht nach oben getrieben
14	Marx-Semmler-Stolln, Stollnort	—	schwach	182,0	50,0	Vor Ort, sehr naß

Füllung der Kannen bei 10, 12, 13, 14 durch Ausfließenlassen von Wasser, bei 11 durch Einblasen.

Tabelle 3. „Neujahrsschacht".

Nr.		Bohrmehlprobe	Wetterführung	Eman Liter	M.-E. Liter	
15	Abbau über 30. Lachterstrecke unter Marx-Semmler-Stolln. Im Dreikönigs-Flachen .	—	schwach	13,7	3,8	Vor Or
16	Abbau über 50. Lachterstrecke unter Marx-Semmler-Stolln. Auf d. Dreikönigs-Flachen	9	stark	12,3	3,4	Vor Ort
17	20. Lachterstrecke unter Marx-Semmler-Stolln. Querschlag. Vor der Dynamitkammer . . .	—	schwach	14,4	4,0	Streckenende
18	Abbau über 20. Lachterstrecke unter Marx-Semmler-Stolln auf dem Richard-Flachen	8	stark	12,6	3,5	Vor Ort
19	Abbau über 30 m-Feldstrecke unter 50. Lachterstrecke auf dem Richard-Flachen . . .	7	stark	21,3	5,8	Vor Ort
20	50. Lachterort unt. Marx-Semmler-Stolln. Auf dem Richard-Flachen	—	Null	12,9	3,6	Vor Ort
21	Abbau auf 60. Lachterstrecke unter Marx-Semmler-Stolln. Auf Neujahrsspat	—	stark	20,9	5,7	Vor Ort
22	30. Lachterstrecke unter Marx-Semmler-Stolln, etwa 100 m vor Ende gegen Westen auf dem Dreikönigs-Flachen .	—	mittel	22,5	6,2	Auf d. Strecke

Füllung der Kannen bei 15 bis 22 durch Ausfließenlassen von Wasser.

Das anstehende Erz liegt in der Zementationszone. Abgebaut wird Wismut, Kobalt, Nickel. Uran wurde früher auf mehreren Erzgängen des Grubengebietes gefunden. Ein Zusammenhang zwischen den Uranvorkommen und dem Gehalt der Luft an Radiumemanation konnte nicht festgestellt werden.

In den Tabellen 1 bis 5 sind die Meßergebnisse zusammengestellt.

In der ersten Vertikalreihe ist der Ort angegeben, an dem gemessen worden ist.

In der zweiten Vertikalreihe die Nummer der Bohrmehlprobe, die auf ihren Gehalt an Ra-Element untersucht wurde.

In der dritten Vertikalreihe die Wetterführung.

Tabelle 4. „Siebenschlehen".

Nr.		Bohrmehlprobe	Wetterführung	Eman / Liter	M.-E. / Liter	
23	Griefener Stolln. Auf dem Junge-Zechespat	1	mittel	60,5	16,7	Vor Ort
24	66. Lachterstrecke über Marx-Semmler-Stolln. Auf d. Jung.-Zechespat	—	schwach	87,8	24,1	Vor Ort
25	Name-Jesu-Stolln. Auf d. Adam-Heber-Flach. Abbau südöstlich vom Hermannsschacht . .	3	stark	51,7	14,2	Vor Ort, früher Uranfunde
26	Marx-Semmler-Stolln. Auf dem Junge-Zechespat	—	schwach	74,6	20,5	Im Stolln, schon lange abgebaut
27	Im Marx-Semmler-Stoll. Bei 5. Adam-Heber-Schacht	—	stark	20,0	5,5	Am Schacht, früher Uranvorkommen
28	Name-Jesu-Stolln. Auf d. Neuglück-Flachen	—	schwach	44,5	12,2	Im Stolln

Füllung der Kannen bei 23, 24, 25, 26 durch Einblasen, bei 27, 28 durch Ausfließenlassen von Wasser.

In der vierten und fünften der Gehalt der Luft an Radiumemanation, und zwar in Eman pro Liter und daraus umgerechnet in Mache-Einheiten (M.-E.) pro Liter.

In der sechsten Vertikalreihe stehen Bemerkungen, die sich besonders auf die Art der Stellen beziehen, an denen gemessen worden ist.

Die Tabellen zeigen, daß der Emanationsgehalt der Luft in den Gruben beträchtlich ist und daß er besonders groß in den als gefährlich geltenden Gruben „Siebenschlehen" und „Türkschacht" ist. Naturgemäß ist durchschnittlich bei starker Wetterführung ein niedriger Emanationsgehalt vorhanden, während sich die höchsten Werte meist dort zeigen, wo die Luft stagniert. Der höchstgemessene Wert in der Grube „Türkschacht" beträgt 182 Eman pro Liter (50 M.-E. pro Liter), während in der Grube „Siebenschlehen" gleichmäßige Aktivitätsgrade von 20 bis 90 Eman pro Liter (5 bis 25 M.-E. pro Liter) vorhanden sind. In den anderen Gruben ist der Emanationsgehalt etwas geringer, aber auch noch ziemlich beträchtlich. Im „Beustschacht" sind im Jahre 1909 von Schiffner[1]) einige Messungen ausgeführt worden, die etwa den gleichen Wert ergeben haben. Es zeigt sich also, daß dieser hohe Emanationsgehalt schon dauernd bestanden hat.

[1]) l. c.

Tabelle 5. „Beustschacht".

Nr.		Bohrmehlprobe	Wetterführung	Eman Liter	M.-E. Liter	
29	Ausströmende Luft am Förderschacht	—	sehr stark	6,9	1,9	Oben am Förderschacht
30	50. Lachterstrecke unter Marx-Semmler Stolln. Auf d. Neuhilfe-Flach. etwa 100 m vom Treibschacht nach Nordwest	—	stark	8,3	2,3	Im Stolln
31	50. Lachterstrecke auf dem Sauschwartspat .	—	mittel	9,95	2,7	Im Stolln
32	Wasserlauf auf dem Sauschwartspat	—	stark	14,8	4,1	Im Stolln
33	Marx - Semmler - Stolln. Auf dem Röhlingsspat. Vom Beustschacht in Nordosten	—	stark	12,5	3,4	Im Stolln
34	20. Lachterstrecke unter Marx-Semmler-Stolln. Auf dem Röhlingsspat. Vom Beustschacht in Nordosten	—	stark	8,7	2,4	Im Stolln
35	Marx - Semmler - Stolln. Auf d. Neuhilfe-Flach. Vom Beustschacht in Nordwesten. Bei der Haupt-Dynamitniederlage	—	schwach	17,8	4,9	Im Stolln

Füllung der Kannen bei 29, 32, 33, 34, 35 durch Einblasen, bei 30, 31 durch Ausfließenlassen von Wasser.

Woher die starken Aktivitätswerte kommen, kann nach den vorliegenden Messungen noch nicht entschieden werden. Die Messungen mußten vorläufig wegen der Verseuchung der Kannen abgebrochen werden, infolgedessen konnten keine Untersuchungen der Grubenwässer vorgenommen werden. Frühere Messungen aus dem Jahre 1909 von Schiffner zeigen, daß die Grubenwässer in diesem Gebiete ziemlich hohe Aktivitäten (bis zu 70 M.-E. im Liter Wasser) besitzen. Daß der Emanationsgehalt nicht aus dem anstehenden Gestein herrühren kann, zeigen die Messungen von 20 Bohrmehlproben, die aus den genannten Gruben genommen und auf ihren Gehalt an Ra-Element untersucht wurden. Die Untersuchungen dieser Proben nach der Alphastrahlenmethode ergaben, daß die Gesteine nur geringen Gehalt an Ra-Element besaßen. Die nach der Alphastrahlenmethode höchst aktive Probe wurde nach der empfindlicheren Emanationsmethode auf den Gehalt an Ra-Element untersucht. Es ergab sich

ein Gehalt von $2{,}4 \cdot 10^{-11}$ g Ra-Element im Gramm Gestein. Der Gehalt des anstehenden Gesteins an Ra-Element ist also gering.

Die Untersuchungen haben demnach gezeigt, daß der Gehalt der Luft an Radiumemanation in den Gruben des Schneeberger Gebietes ziemlich beträchtlich ist. Er ist von derselben Größenordnung oder größer als der Gehalt der Luft in den Emanatorien von Brambach und Oberschlema, die durchschnittlich in den letzten Jahren etwa 10 M.-E. im Liter Luft für die Behandlung ihrer Kranken benutzt haben.

Bei dem hohen Gehalt der Grubenluft an Radiumemanation ist es nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, daß das dauernde Einatmen dieser Luft für die Entstehung des Lungenkrebses mitverantwortlich gemacht werden kann. Es sind Versuche in Vorbereitung, um in dieser Beziehung durch Tierversuche Klarheit zu schaffen.

Neben der medizinischen Bedeutung des Problems ist das Auftreten der großen Mengen von Radiumemanation in dem Gebiete von Oberschlema-Schneeberg physikalisch und geologisch von großem Interesse. Über die Herkunft dieser Emanationsmengen könnten nur weitere systematische Untersuchungen Aufschluß geben.

Freiberg Sa., Radium-Institut der Bergakademie, Januar 1924.

Die Beleuchtung einer Fläche durch einen Spektroskopspalt.

Von **Adolf Hnatek** in Wien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 30. Januar 1924.)

Weder in Lamberts „Photometrie ...“ noch in Beers „Grundriß des photometrischen Calcüls“ findet sich der Fall der Beleuchtung einer Ebene durch einen schmalen Spalt behandelt. Allerdings gibt Beer (S. 42 ff., „Erleuchtung durch sphärische Polygone“) Ansätze, die zu einer Lösung dieser Aufgabe benutzt werden können, aber er wendet sich sofort der Behandlung anderer Probleme zu und beschränkt sich auch an anderer Stelle (S. 48, „Erleuchtung durch einen glühenden Draht“) auf die Lösung der Aufgabe der Beleuchtung eines Flächenelementes im Kugelmittelpunkt durch einen selbstleuchtenden, kleinen, sphärischen Bogen auf der Kugel. Die folgenden Entwicklungen sollen dem Fall der Beleuchtung einer Ebene durch einen schmalen Spalt hindurch gelten, unter der Annahme, daß diese Ebene der Spaltebene parallel sei.

In der untenstehenden Fig. 1 sei AB der Spalt von der (unendlich) kleinen Breite β und der Länge $AB = L$. Der Spalt sei von oben her durch eine gleichmäßig leuchtende Fläche beleuchtet; er kann also als selbstleuchtendes, unendlich schmales Rechteck aufgefaßt werden. Auf der in der Spaltmitte M errichteten Senkrechten $MO = \Delta$ stehe in O auch die zu beleuchtende XY-Ebene senkrecht, welche in F das kleine Flächenelement df enthalte. O sei der Anfangspunkt eines rechtwinkeligen Koordinatensystems, dessen X-Achse parallel der Spaltrichtung AB verlaufen soll. Die Koordinaten von df in dieser Ebene seien $OP = \xi$, $PF = \eta$. In E sei ein leuchtendes Element do des Spaltes. Nennt man $ME = x$, so ist $do = \beta\,dx$. Bezeichnet man noch EF mit r und die einander gleichen Winkel DEF (Emanationswinkel) und eFf (Inzidenzwinkel) mit i', so sendet do auf df die Lichtmenge

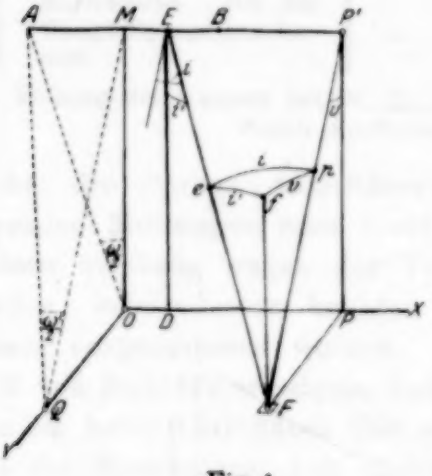


Fig. 1.

$$dq = J\beta \cdot df \cdot \frac{\cos^3 i'}{r^2}\, dx. \qquad (1)$$

Schlägt man um F als Zentrum mit dem Radius Ff eine Kugel, so ist im sphärischen Dreieck efp der Winkel bei p gleich $\pi/2$, da ja die beiden Ebenen EFP' und PFP' zueinander normal sind, und weiter ist $ef = i'$. Sind noch $ep = i$ und $\sphericalangle FP'P = \sphericalangle fFp = v$, so hat man folgende Relationen:

$$\cos i' = \cos i \cos v,$$

$$r = \frac{\Delta}{\cos i'} = \frac{\Delta}{\cos i \cos v},$$

$$EP' = \xi - x = FP' \operatorname{tg} i = \frac{\Delta}{\cos v} \operatorname{tg} i,$$

also

$$dx = -\frac{\Delta}{\cos v} \sec^2 i \, di.$$

Führt man diese Relationen in (1) ein, so erhält man:

$$dq = -\frac{\beta J df}{\Delta} \cos^3 v \cos^2 i \, di$$

und für die vom ganzen Spalt AB auf df gesendete Lichtmenge:

$$q = -\frac{\beta J df}{\Delta} \cos^3 v \int_{i_2\left(x=-\frac{L}{2}\right)}^{i_1\left(x=+\frac{L}{2}\right)} \cos^2 i \, di.$$

Nach einfachen Reduktionen folgt daraus sofort:

$$q = \frac{\beta J df}{2\Delta} \cos^3 v [\cos(i_2 + i_1) \sin(i_2 - i_1) + (i_2 - i_1)]. \qquad (2)$$

wobei i_1, i_2 und v aus

$$\operatorname{tg} i_1 = \frac{\xi - \frac{L}{2}}{\Delta} \cos v, \quad \operatorname{tg} i_2 = \frac{\xi + \frac{L}{2}}{\Delta} \cos v, \quad \operatorname{tg} v = \frac{\eta}{\Delta}$$

zu berechnen sind. $(i_2 - i_1)$ ist dabei der Winkel, unter welchem die Längenausdehnung AB des Spaltes, von F aus betrachtet, erscheint.

Aus Gleichung (2) ergeben sich folgende Sonderfälle:

a) Das beleuchtete Element df befindet sich in O. Man hat dann $\xi = 0$, also

$$i_1 = -i_2 = \frac{1}{2}(\sphericalangle AOM) = \frac{\omega}{2},$$

und weiter ist

$$\cos(i_2 + i_1) = 1, \quad \cos v = 1,$$

also

$$q' = \frac{\beta J df}{2\Delta} (\sin \omega + \omega). \qquad (2')$$

b) Das beleuchtete Element df befindet sich in P. Dann folgt $\eta = 0$ und $\cos v = 1$, und es wird

$$q'' = \frac{\beta J df}{2\Delta} [\cos(i_2 + i_1) \sin(i_2 - i_1) + (i_2 - i_1)]. \qquad (2'')$$

c) Das beleuchtete Element df steht endlich in Q. Setzt man

$$\measuredangle AQM = \frac{\omega'}{2},$$

so wird wieder einfach:

$$q''' = \frac{\beta J df}{2\Delta} \cos^3 v [\sin \omega' + \omega']. \qquad (2''')$$

Die Kurven gleicher Beleuchtungsstärke auf der XY-Ebene wären nach (2) gegeben durch die Bedingung

$$\cos^3 v [\cos(i_2 + i_1) \sin(i_2 - i_1) + (i_2 - i_1)] = \text{const.}$$

Es würde schwer fallen, die Kurvengleichung aus dieser transzendenten Form durch Substitution von ξ und η an Stelle der v, i_1 und i_2 abzuleiten, und man ermittelt die Kurvengestalt daher besser durch Diskussion des Verhaltens der Kurve im allgemeinen und an einzelnen, markanten Punkten.

Zunächst ist ohne weiteres klar, daß die Kurven, da ja die Beleuchtung in allen vier Quadranten in derselben Weise erfolgt, sowohl bezüglich der X-Achse als auch gegen die Y-Achse symmetrisch sein müssen.

Errichtet man im Schnittpunkt P einer der Kurven mit der X-Achse eine Senkrechte zur letzteren, so nimmt die Helligkeit auf dieser Parallelen zur Y-Achse beiderseits von P weg ab, da ja stets $0 \leqq \cos v < +1$ und die $(i_2 - i_1)$ bei festgehaltenem ξ mit wachsendem η immer kleiner werden. In P erreicht also die Kurve ihr maximales ξ, ξ_{max}. Ähnlich folgt, daß die Kurve in Q ihr entsprechendes η_{max} annimmt. Die Änderungen von i_1 und i_2 gehen an den Stellen P und Q ohne Zeichenwechsel durch die Null hindurch. Also sind die Geraden $\eta = \eta_{max}$ und $\xi = \xi_{max}$ Tangenten an die Kurven, welche in diesen Berührungspunkten Q und P dem Koordinatenanfang ihre hohle Seite zuwenden.

Läßt man den Spalt unendlich lang werden, so werden

$$i_2 = -i_1 = \frac{\pi}{2},$$

die Bedingung für die Linien gleicher Helligkeit wird: $\cos^3 v = \text{const}$, die Isophoten sind dann also Gerade parallel zur X-Achse.

Wird der Spalt unendlich kurz, also zu einem leuchtenden Flächenelement do, so werden die Isophoten Kreise. Sammelt man die

Gesamthelligkeit des Spaltes $\beta L J$ in diesem Flächenelement do, so erteilt do einem beliebigen Element df der XY-Ebene, dessen Distanz vom Koordinatenanfang endlich ist, stets eine größere Helligkeit als der mit derselben Gesamthelligkeit leuchtende Spalt. Die Kurven gleicher Beleuchtungsstärke durch den Spalt liegen also stets innerhalb von Kreisen, auf deren Peripherie die Punkte derselben Beleuchtungsstärke durch do gelegen sind. Erst im Unendlichen gehen diese Kurven in dem Fall in diese Kreise über, wo die Spaltlänge L endlich bleibt.

Die Kurven gleicher Beleuchtungsstärke sind also Ellipsen, deren große Achsen in der Richtung der Längenausdehnung des Spaltes liegen und deren Exzentrizität um so größer ist, je länger der Spalt ist, oder besser, je größer das Verhältnis $L \Delta$ wird.

Auf einem Kollimatorobjektiv wird also die Beleuchtungsstärke durch den Spalt von der Objektivmitte weg in der Richtung der Längenerstreckung des Spaltes langsamer abfallen als in der dazu senkrechten Richtung. Bekanntlich hat Hartmann vor einiger Zeit (Astroph. Journ. **12**, 30, 1900) vorgeschlagen, bei Sternspektrographen das Prisma in der Richtung seiner Basis etwas aus dem Strahlengang herauszuziehen. Der Gewinn, der dadurch erzielt wird, daß die Absorptionsverluste im Prismenkörper dabei verringert werden, überwiegt nach seinen Rechnungen den Verlust an Lichtstrahlen, die an der brechenden Kante ungenutzt vorbeigehen, bei bestimmter Prismenstellung noch so stark, daß eine Kürzung der Expositionszeit möglich wird. Nach den obigen Folgerungen empfiehlt sich nun dieser Vorgang auch bei anderen Spektrographen deswegen, weil dabei nur Strahlen ungenutzt bleiben, denen durch die eigentümliche Verteilung der Beleuchtungsstärke auf der Fläche des Kollimatorobjektivs schon an sich geringere Bedeutung zukommt.

Der Vollständigkeit wegen sei noch die gesamte Lichtmenge berechnet, die von einem leuchtenden Spalt auf eine Kreisfläche gesendet wird, deren Mittelpunkt in O gelegen sein soll. Man geht hier am besten von den Entwicklungen Lamberts (§ 200 ff.) und Beers (S. 57 ff.) aus, welche beide für die Lichtmenge, welche ein leuchtendes Flächenelement do auf einen zum Element parallelen Kreis vom Radius r sendet, die Formel

$$dQ = q = \frac{J\pi}{2} do \left[1 - \frac{\Delta^2 - r^2 + x^2}{\sqrt{(\Delta^2 - r^2 + x^2)^2 + 4\Delta^2 r^2}}\right] = \frac{J\pi}{2}[1 - \Phi(x)]do$$

finden. do ist dabei ein leuchtendes Element unseres Spaltes, so daß gesetzt werden kann: $do = \beta dx$.

Die vom ganzen Spalt auf die Kreisfläche gesendete Lichtmenge wird also sein

$$Q = \frac{J\pi\beta}{2}\int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}}[1-\Phi(x)]\,dx,$$

oder aus Symmetriegründen:

$$Q = J\pi\beta\int_{0}^{+\frac{L}{2}}[1-\Phi(x)]\,dx = J\pi\beta\left[\frac{L}{2}-\int_{0}^{+\frac{L}{2}}\Phi(x)\,dx\right]. \qquad (3)$$

Setzt man abkürzend

$$\Delta^2 + r^2 = A, \quad \Delta^2 - r^2 = B,$$

also

$$\sqrt{(\Delta^2 - r^2 + x^2)^2 + 4\Delta^2 r^2} = \sqrt{A^2 + 2Bx^2 + x^4} = \sqrt{N},$$

so folgt sofort

$$\int\Phi(x)\,dx = B\int\frac{dx}{\sqrt{N}} + \int\frac{x^2\,dx}{\sqrt{N}}.$$

Beide Integrale rechter Hand sind nach bekannten Methoden leicht auf elliptische Integrale erster und zweiter Art rückführbar.

Aus $N = 0$ folgt:

$$x^2 = -B + \sqrt{B^2 - A^2} = -B \pm \sqrt{-4r^2\Delta^2}.$$

x^2 ist also stets imaginär. Man verwendet in einem solchen Fall die Substitution:

$$x = \sqrt{A}\,\mathrm{tg}\,\frac{\varphi}{2}$$

und erhält:

$$dx = \frac{\sqrt{A}}{2}\sec^2\frac{\varphi}{2}\,d\varphi \text{ und } N = A^2 + 2AB\,\mathrm{tg}^2\frac{\varphi}{2} + A^2\,\mathrm{tg}^4\frac{\varphi}{2}.$$

Löst man tg in sin und cos auf, hebt man $A^2\sec^4\frac{\varphi}{2}$ heraus, und addiert und subtrahiert man gleichzeitig $2\sin^2\frac{\varphi}{2}\cos^2\frac{\varphi}{2}$, so wird, wenn $1-\frac{B}{A} = \varkappa^2$, nach entsprechender Reduktion

$$\sqrt{N} = \frac{A}{\cos^2\frac{\varphi}{2}}\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\varphi} = \frac{A}{\cos^2\frac{\varphi}{2}}\cdot\Delta(\varphi).$$

Damit reduziert sich das erste Integral sofort auf:

$$B\int_0^{L/2}\frac{dx}{\sqrt{N}} = \frac{B}{2\sqrt{A}}\int_0^{\varphi}\frac{d\varphi}{\Delta(\varphi)} = \frac{B}{2\sqrt{A}}F(\varkappa,\varphi). \qquad (4)$$

Hier ist

$$\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} = \frac{L}{2\sqrt{A}} = \frac{L}{2\sqrt{\Delta^2 + r^2}}.$$

Für den Spezialfall $\frac{L}{2} = r$ würde daraus folgen: $\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} = \sin\frac{\omega}{2}$, wo $\frac{\omega}{2}$ gleich ist der Apertur der Kreisfläche aus dem Spaltmittelpunkt. Mit denselben Substitutionen wird aus dem zweiten Integral

$$\int_0^{L/2} \frac{x^2\,dx}{\sqrt{N}} = \frac{\sqrt{A}}{2}\int_0^{\varphi} \frac{\operatorname{tg}^2\frac{\varphi}{2}}{\Delta(\varphi)}\,d\varphi.$$

Setzt man hier

$$\operatorname{tg}^2\frac{\varphi}{2} = \frac{2 - \sin^2\varphi - 2\cos\varphi}{\sin^2\varphi},$$

so erhält man zunächst

$$\int_0^{\varphi} \frac{\operatorname{tg}^2\frac{\varphi}{2}}{\Delta(\varphi)}\,d\varphi = 2\int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\Delta(\varphi)\sin^2\varphi} - 2\int_0^{\varphi} \frac{\cos\varphi}{\Delta(\varphi)\sin^2\varphi}\,d\varphi - F(\varkappa, \varphi). \quad (5)$$

Um das erste Integral rechts umzuformen, geht man von

$$d[\Delta(\varphi).\operatorname{cotg}\varphi] = -\frac{\Delta(\varphi)}{\sin^2\varphi}\,d\varphi - \frac{\varkappa^2\cos^2\varphi}{\Delta(\varphi)}\,d\varphi$$

aus. Durch Addition und Subtraktion von $\frac{\varkappa^2}{\Delta(\varphi)}$ wird daraus

$$d[\Delta(\varphi).\operatorname{cotg}\varphi] = -\frac{d\varphi}{\Delta(\varphi)\sin^2\varphi} + \frac{\varkappa^2\sin^2\varphi}{\Delta(\varphi)}\,d\varphi,$$

und weil

$$\frac{\varkappa^2\sin^2\varphi}{\Delta(\varphi)} = \frac{1}{\Delta(\varphi)} - \Delta(\varphi),$$

hat man sofort

$$\int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\Delta(\varphi)\sin^2\varphi} = F(\varkappa, \varphi) - E(\varkappa, \varphi) - \Delta(\varphi).\operatorname{cotg}\varphi. \quad (6)$$

Differentiiert man $\frac{\Delta(\varphi)}{\sin\varphi}$,

$$d\frac{\Delta(\varphi)}{\sin\varphi} = -\frac{\varkappa\sin^2\varphi\cos\varphi - [\Delta(\varphi)]^2\cos\varphi}{\Delta(\varphi)\sin^2\varphi} = -\frac{\cos\varphi}{\Delta(\varphi)\sin^2\varphi}\,d\varphi,$$

so hat man auch für das zweite Integral rechts sofort

$$\int_0^{\varphi} \frac{\cos\varphi}{\Delta(\varphi)\sin^2\varphi}\,d\varphi = -\frac{\Delta(\varphi)}{\sin\varphi}. \quad (7)$$

Führt man (6) und (7) in (5) ein, substituiert dann das Resultat und Gleichung (4) in (3), so ist also die gesamte Lichtmenge, welche vom Spalt auf den Kreis gesendet wird:

$$Q = J\pi\beta\left[\frac{L}{2} - \sqrt{A}\,\mathrm{tg}\,\frac{\varphi}{2}\cdot\Delta(\varphi) + \sqrt{A}E(\varkappa,\varphi) - \frac{B+A}{2\sqrt{A}}F(\varkappa,\varphi)\right], \quad (8)$$

wobei

$$\Delta^2 + r^2 = A, \quad \Delta^2 - r^2 = B, \quad \mathrm{tg}\,\frac{\varphi}{2} = \frac{L}{2\sqrt{(\Delta^2 + r^2)}}, \quad \varkappa^2 = 1 - \frac{B}{A}.$$

Da die elliptischen Integrale F und E mit $\varkappa$ und φ leicht den bekannten Tafeln entnommen werden können, macht also auch die numerische Berechnung des Ausdruckes (8) keine Schwierigkeit.

Da sich die ganze Lichtmenge Q auf der Mattscheibe über das Spektrum verteilt, gestattet (8), einen Vergleich zwischen den Wirkungsweisen verschiedener Spektrographen zu ziehen. Seien einem Spektrographen die Größen β_1, L_1, Q_1 zugeteilt, ein Maß für die Dispersion an einer bestimmten Stelle des Spektrums sei δ_1, und die Breite des Spektrums sei b_1; ebenso seien die entsprechenden Größen für ein anderes System durch den Index 2 charakterisiert. Die Helligkeiten des Spektrums derselben Lichtquelle an einer bestimmten Wellenlänge verhalten sich dann wie

$$\frac{Q_1}{\delta_1 b_1} = \frac{Q_2}{\delta_2 b_2}.$$

Legt man das Schwarzschildsche Schwärzungsgesetz $S = J.t^p$ unter, so wird also das Verhältnis der Expositionszeiten für beide Spektrographen einfach durch

$$\frac{t_1}{t_2} = \left[\frac{\delta_1 b_1 Q_2}{\delta_2 b_2 Q_1}\right]^p$$

gegeben sein.

Wien, Oktober 1923.

Zur Quantenoptik.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 2. Februar 1924.)

Seit Einsteins Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes pflegt man in der Quantenstatistik den Emissions- und Absorptionsvorgängen gewisse Wahrscheinlichkeiten zuzuschreiben, ohne aber über diese nähere Angaben zu machen. Wir wollen hier einen allgemeinen Ansatz für solche Wahrscheinlichkeiten vorschlagen, der geeignet scheint, die bisher in der theoretischen Optik vorhandenen Gegensätze — Wellentheorie der Interferenz und Polarisation einerseits, Quantentheorie der Spektrallinien andererseits — überbrücken zu helfen. Wir fassen die Interferenzen als Äußerungen grundlegender quantenstatistischer Gesetze auf. Die Handhabe hierzu bietet eine quantenmäßige Deutung der wellentheoretischen Lichtphase.

§ 1. **Die Phase.** Betrachten wir den Weg eines Lichtstrahls vom emittierenden Atomsystem E bis zum absorbierenden Atomsystem A. Für die Wellentheorie der Interferenz ist wesentlich die Phase:

$$\varphi = \int_E^A \frac{ds}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \int_E^A n\, ds \qquad (1)$$

(ν = Frequenz, λ = Wellenlänge, n = Brechungsindex, ds = Wegelement). Wir behaupten, daß die Phase φ quantenmäßig als eine rein mechanische Größe gedeutet werden kann.

Als die wichtigste Grundlage der Quantentheorie darf man wohl den Satz ansprechen, daß ein atomares System nicht strahlen kann, solange es sich in mechanischen Zuständen befindet, d. h. daß Ein- und Ausstrahlung immer mit unmechanischen „Übergängen" verbunden sind. Aber nicht nur der Emissions- und Absorptionsakt wird unmechanisch sein; auch längs seines ganzen Weges wird das Licht in den Atomen des durchsetzten Mediums dauernd unmechanische Störungen verursachen. Um ein invariantes Maß für die Größe dieser Störungen, d. h. für die Abweichungen der inneratomaren Bewegungen von der Hamiltonschen Mechanik zu erhalten, beschreibe man die Bewegungen aller Atomsysteme, die von dem Lichtfortpflanzungsvorgang in Mitleidenschaft gezogen werden, durch ein System kanonischer Impuls- und Lagenkoordinaten α_k, β_k, am einfachsten ein solches, dessen Impulse α_k in mechanischen Zuständen konstant sind (α_k = Inte-

grationskonstanten der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung des Gesamtsystems). Das gewünschte Maß für die Abweichungen von der Mechanik ist dann das Integral $\int \sum_k \beta_k \, d\alpha_k$, welches über alle unmechanischen Vorgänge, d. h. über alle Änderungen von α_k zu erstrecken ist. Wir behaupten, daß die Phase φ, abgesehen von einem universellen Dimensionsfaktor h, dem Planckschen Wirkungsquantum, mit jenem Integral identisch ist:

$$\varphi = \frac{1}{h} \sum \int \beta_k \, d\alpha_k. \tag{2}$$

Nach Jacobi kann man bekanntlich als eine der Impulskoordinaten (α_1) die Energie W einführen; genauer gesagt, die Energiesumme aller beteiligten Atomsysteme, indem wir diese als prinzipiell miteinander gekoppelt ansehen. Da die zu W konjugierte Lagenkoordinate β_1 die Zeit t ist, kommt statt (2):

$$\varphi = \frac{1}{h} \left[\int t \, dW + \sum_2 \int \beta_k \, d\alpha_k \right]. \tag{3}$$

Wir betrachten nun zunächst die Systeme E und A allein, d. h. wir setzen den Fall der Lichtfortpflanzung im Vakuum. Es werde vorläufig angenommen, daß sowohl der Emissions- als der Absorptionsakt zeitlos erfolge. Zur Zeit t_E finde die Emission statt, d. h. eine Energieverminderung (in E) um einen gewissen Betrag $-\Delta W$; zur Zeit t_A muß das System zufolge dem Energieprinzip durch Wiederaufnahme des Energiebetrages $+\Delta W$ (in A) zu seiner ursprünglichen Energie zurückkehren. (3) ergibt hiernach:

$$\varphi = \frac{1}{h} \left[\Delta W (t_A - t_E) + \sum_2 \int \beta_k \, d\alpha_k \right]. \tag{4}$$

$t_A - t_E$ ist aber gleich der Länge des Lichtweges l dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit c (im Vakuum). Folglich:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{\Delta W}{hc} \cdot l + \frac{1}{h} \sum_2 \int \beta_k \, d\alpha_k \\ &= \frac{l}{\lambda_0} + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wo

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\Delta W} = \frac{c}{\nu} \tag{6}$$

die dem Bohrschen $h\nu$-Prinzip entsprechende Vakuumwellenlänge bedeutet.

Die Annahme der Zeitlosigkeit von Emission und Absorption ist unwesentlich; es genügt offenbar vorauszusetzen, daß jedes infinitesimale Energieelement dW die Zeit l/c braucht, um von E nach A zu

gelangen; dann folgt (5) aus (3). Die einzige hier wesentliche Eigenschaft des „Lichtquants“ ist also seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit c.

Abgesehen von den Beiträgen der Freiheitsgrade $k = 2, 3, \cdots$, auf die wir erst in § 3 näher eingehen, stimmt (5) mit (1) für $n = 1$ überein. Indem wir (1) auch für beliebige brechende Medien mit (2) identifizieren, erhalten wir unter Benutzung von (6):

$$n = \frac{c}{\Delta W} \cdot \frac{d}{ds} \sum_k \int \beta_k \, d\alpha_k. \tag{7}$$

Der Brechungsexponent mißt also quantenmäßig die Abweichungen von der Mechanik pro Weg- und Energieeinheit. Seine Abhängigkeit von ΔW und vom Medium gehört zum Gegenstand einer Quantentheorie der Dispersion, die Herr K. F. Herzfeld demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlichen wird [1]). Das Fermatsche Prinzip $\delta \int n \, ds = 0$ können wir schreiben $\delta \sum \int \beta_k \, d\alpha_k = 0$ und demnach dahin formulieren, daß auf den Lichtwegen der geometrischen Optik die gesamte Abweichung von der Mechanik ein Minimum ist.

§ 2. Die Interferenzformel. Indem wir die klassische Wellenphase durch unsere Quantenphase ersetzen, ist es nun leicht, die wellentheoretische Interferenzformel in die Sprache der Quantenstatistik zu übersetzen: Stehen dem Lichtquant verschiedene Wege s von E nach A zur Verfügung, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß es auf einem beliebigen der Wege s nach A gelangt und dort absorbiert wird, nicht etwa gleich der Summe der Apriori-Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Lichtwege s, sondern J mal so groß, wo

$$J = \frac{(\mathfrak{F}\,\widetilde{\mathfrak{F}})}{|\mathfrak{F}_0|^2}, \tag{8}$$

$$\mathfrak{F}_0 = \sum_s \mathfrak{f}_s, \quad \mathfrak{F} = \sum_s \mathfrak{f}_s \, e^{2\pi i \cdot \varphi_s}. \tag{9}$$

Hier bedeuten φ_s die Phasen (2), genommen über die einzelnen Wege s, und $\mathfrak{f}_s$ die vektoriellen Amplituden der klassischen Wellen, auf deren Quantenbedeutung wir in § 3 zurückkommen. In rechtwinkeligen xyz-Koordinaten lautet der Faktor J:

$$J = \frac{(\Sigma \mathfrak{f}_{sx} \cos\varphi_s)^2 + (\Sigma \mathfrak{f}_{sx} \sin\varphi_s)^2 + (\Sigma \mathfrak{f}_{sy} \cos\varphi_s)^2 + (\Sigma \mathfrak{f}_{sy} \sin\varphi_s)^2 + (\Sigma \mathfrak{f}_{sz} \cos\varphi_s)^2 + (\Sigma \mathfrak{f}_{sz} \sin\varphi_s)^2}{(\Sigma \mathfrak{f}_{sx})^2 + (\Sigma \mathfrak{f}_{sy})^2 + (\Sigma \mathfrak{f}_{sz})^2} \tag{10}$$

Die formale Übereinstimmung des Zählers mit dem Amplitudenquadrat superponierter Wellen sichert dem Ansatz (8) eine ausnahms-

[1]) Der Verf. verdankt den Diskussionen mit Herrn Herzfeld über die Möglichkeiten einer Quantentheorie der Interferenz und Dispersion viele Anregungen zu dieser Arbeit.

lose Gültigkeit, was die Beschreibung irgendwelcher Interferenzphänomene anlangt. Gegenüber der Wellentheorie aber hat unser Ansatz den Vorteil, daß er die Identität der durch Interferenzen und durch Photoeffekt gemessenen „Wellenlängen" von vornherein gewährleistet. Daß diese Wellenlängen auch die richtige Dopplerverschiebung zeigen, wenn die Systeme E und A bewegt sind, hat Schrödinger[1]) gezeigt.

Wesentlich für unseren Ansatz ist die Annahme, daß das emittierende und das absorbierende System prinzipiell miteinander gekoppelt sind, entsprechend einer kürzlich von Smekal[2]) formulierten allgemeinen These. Zuerst mußten wir in § 1 eine mechanische Koppelung annehmen, um den Zeitablauf in den verschiedenen atomaren Systemen eindeutig aufeinander beziehen zu können. Ferner setzt Formel (8) die Quantenprozesse in verschiedenen Systemen in Abhängigkeit voneinander. Besonders bemerkenswert ist, daß nach unserer Auffassung die Anwesenheit des absorbierenden Systems A unerläßlich ist für das Zustandekommen irgendwelcher Interferenzen; im Vakuum sind solche nicht nur nicht feststellbar, sondern prinzipiell nicht vorhanden. Eine etwa durch die Zahl der „Lichtquanten" pro Zeit- und Flächeneinheit gemessene Lichtintensität könnte niemals Interferenzen schräg zum Lichtweg aufweisen, wie man am Beispiel der stehenden Wellen leicht erkennt.

Nach unserer Auffassung sind ersichtlich die Emissionen zweier verschiedener Atome E, E' prinzipiell inkohärent, falls nicht etwa Lichtwege, die alle drei Atome E, E', A berühren, eine besondere Rolle spielen[3]).

---

[1]) Phys. ZS. **23**, 301, 1922.

[2]) Wiener Anzeiger 1922, Nr. 10, S. 79.

[3]) Der endlichen Kohärenzlänge der Emissionen eines Atoms in sich kann man durch ein Zusatzpostulat Rechnung tragen. Die in (8), (9) eingehenden Phasendifferenzen für je zwei Lichtwege s und s' lassen sich schreiben:

$$\varphi_s - \varphi_{s'} = \Delta W/hc \cdot \int n\,ds,$$

wo das Integral über die geschlossene Kurve $E \to s \to A \to s' \to E$ zu erstrecken ist. Wir wollen nun verlangen, daß diese Kurve nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich geschlossen sei, in dem Sinne, daß das Energiequant ΔW auch in den Zeiten $t_{Es} - t_{Es'}$ bzw. $t_{As} - t_{As'}$ im System vorhanden, d. h. in den Systemen E bzw. A aufgespeichert sei. Dazu ist erforderlich:

$$t_{Es} - t_{Es'} < \tau_E, \qquad |t_{As} - t_{As'}| < \tau_A,$$

wenn τ_E bzw. τ_A die Verweilzeit des Quants ΔW im Atom E bzw. A bedeutet. Im allgemeinen wird $\Delta W/h$ keine Eigenfrequenz des Systems A sein, τ_A also praktisch Null. Die in (4) einzusetzenden Absorptionszeiten t_A müssen also praktisch zusammenfallen, was dem Umstand entspricht, daß in der Wellentheorie die gleichzeitig in A ankommenden Wellenzüge interferieren. Andererseits interferieren nur diejenigen Strahlen s, s', deren Emissionszeiten t_E um

§ 3. **Zur Theorie der Spektren.** Wir wollen jetzt die Abhängigkeit der Interferenzerscheinung vom Charakter des emittierenden Atoms E im einzelnen betrachten. Dabei wollen wir speziell annehmen, daß das System E bedingt periodisch, die ihm zugehörende partielle Differentialgleichung also separierbar sei. Als Lagenkoordinaten β_k wählen wir jetzt zweckmäßig die sogenannten Winkelvariablen w_k, die abgesehen von ihrer Linearität in der Zeit dadurch bestimmt sind, daß das System periodisch in den w_k mit der Periode 1 ist. Die zu ihnen konjugierten Impulskonstanten $a_k = I_k$ sind bekanntlich identisch mit den „Phasenintegralen“ $\left(\oint p_k \, d q_k\right)$ der Quantentheorie.

Um die Phase φ auch in diesen Koordinaten entsprechend Gl. (3) zu zerlegen, machen wir Gebrauch von der Relation

$$w_k = t \cdot \frac{\partial W}{\partial I_k} + u_k, \tag{11}$$

wo die u_k unbestimmte Phasengrößen bedeuten. Dann lautet der Ausdruck (2), soweit das System E in Frage kommt:

$$\varphi = \frac{1}{h} \int \sum w_k \, d I_k = \frac{1}{h} \left[\int t \, d W + \sum \int u_k \, d I_k \right]. \tag{12}$$

Es werde jetzt angenommen, daß die Phasengrößen u_k während des Übergangs (d. h. während sich die I_k um ΔI_k ändern) unverändert bleiben[1]). Dann ergibt (12):

$$\varphi = \frac{1}{h} \left[\int t \, d W + \sum u_k \Delta I_k \right] + \cdots \tag{13}$$

Bei vorgegebenen Werten von ΔI_k kann der Übergang immer noch bei verschiedenen Werten von u_k stattfinden. Konsequenterweise müssen wir daher unseren Wahrscheinlichkeitsansatz (§ 2) dahin verallgemeinern, daß die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs bei irgend

---

weniger als τ_E auseinanderliegen. Die mittlere Verweilzeit des Anfangszustandes von E spielt danach die Rolle einer Kohärenzdauer. In der Tat stimmt die Gleichung:

Kohärenzlänge = Verweilzeit × Lichtgeschwindigkeit

gut zu den bekannten Daten: 10^2 cm $= 10^{-8}$ sec $\cdot 10^{10}$ cm/sec.

[1]) Wir fordern also, daß im Winkelkoordinatensystem von den beiden Hamiltonschen Gleichungssystemen

$$I_k = \text{const.}, \quad u_k = \text{const.}$$

das zweite auch bei den unmechanischen Übergängen gültig bleibt. Doch müssen wir diese Forderung ausdrücklich auf die spontanen Übergänge beschränken; würden wir sie z. B. auch auf die Vorgänge ausdehnen, die das Licht in den Atomen brechender Medien auslöst (§ 1), so würde der Brechungsindex (7) immer gleich 1 herauskommen. Als Gegenstück zu den spontanen kann man die adiabatischen Prozesse ansehen, bei denen die I_k im Mittel über lange Zeiten konstant, die u_k aber im allgemeinen veränderlich sind. (Anm. b. d. Korrektur.)

einem Werte von u_k sich von der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten wieder um einen Faktor J unterscheidet, in welchem jetzt nicht nur über die Lichtwege s, sondern auch über die Phasengrößen u_k das Mittel zu nehmen ist. Für die Vektorkoeffizienten $\mathfrak{f}_s$ [in (9)] wird man allgemein schreiben können:

$$\mathfrak{f}_s = \mathfrak{E}_s(u_k) \cdot d u_1 \, d u_2 \ldots \tag{14}$$

An Stelle von (9) kommt also:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{F}_0 &= \sum_s \int \cdots \int d u_1 \, d u_2 \cdots \mathfrak{E}_s(u_k), \\ \mathfrak{F} &= \sum_s \int \cdots \int d u_1 \, d u_2 \cdots \mathfrak{E}_s(u_k) e^{2\pi i [\Sigma u_k \, \Delta I_k / h + \int t d W / h + \cdots]}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Nun ist aber das ganze System E nach Voraussetzung in den w_k und damit nach (11) auch in den u_k periodisch mit der Periode 1. Die Funktion $\mathfrak{E}_s(u_k)$ muß sich demnach in eine Fourierreihe folgender Art entwickeln lassen:

$$\mathfrak{E}_s(u_k) = \sum_{n_k} \mathfrak{D}^{(s)}_{n_k} e^{-2\pi i \Sigma n_k u_k} \tag{16}$$

(n_k ganzzahlig). Setzt man (16) in (15) ein und integriert über alle u_k von $-\infty$ bis $+\infty$, so wird unter der Voraussetzung

$$\sum_s \mathfrak{D}^{(s)}_0 \neq 0$$

der Wahrscheinlichkeitsausdruck (8) gleich Null, außer wenn alle ΔI_k ganze Vielfache von h sind. Unsere Formel ergibt also in Übereinstimmung mit den bekannten Quantenbedingungen der separierbaren Systeme, daß die Impulse I_k nur um ganze Vielfache von h springen:

$$\Delta I_k = n_k \cdot h. \tag{17}$$

Ein einmal „gequanteltes“ Atom wird also immer wieder in einen gequantelten Zustand übergehen.

Indem wir (17) in (15) bzw. in (8) einführen, erhalten wir ein Maß für die Wahrscheinlichkeit von Übergängen zwischen gequantelten Zuständen, d. h. für die Intensität der entsprechenden Spektrallinien. Da jetzt vermöge (16) und (17) der ganze Integrand von (15) periodisch in den u_k ist, genügt es, die Integration über den Elementarwürfel $0 \leqq u_k \leqq 1$ zu erstrecken; man erhält dann:

$$\mathfrak{F} = \sum_s \mathfrak{D}^{(s)}_{n_k} \cdot e^{2\pi i \int t d W / h + \cdots} = \sum_s \mathfrak{D}^{(s)}_{n_k} \cdot e^{2\pi i \int \frac{d s}{\lambda}}. \tag{18}$$

Der hier eingehende Koeffizient $\mathfrak{D}^{(s)}$ ist die Amplitude einer bestimmten Oberschwingung in (16), nämlich derjenigen von der Ordnung $n_k = \Delta I_k / h$. Die Formel (18) wird also identisch mit dem Bohrschen Korrespondenzprinzip für Intensität und Polari-

sation, wenn man den Vektor $\mathfrak{E}_s$ in (14) und (16) mit dem wellentheoretischen Lichtvektor identifiziert, der vom System E in der Lage $w_k = u_k$ über den Weg s nach A gestrahlt wird. Dabei bleibt nach Bohr unbestimmt, ob die klassische Strahlung (16) für den Anfangs- oder für den Endzustand oder auch für einen Zwischenzustand berechnet werden soll. Ist die Amplitude $\mathfrak{D}$ der betreffenden Oberschwingung für alle Zwischenzustände gleich Null, so verschärft sich das Korrespondenzprinzip zum Auswahlverbot.

Der Ausdruck (18) stimmt jetzt formal mit dem klassischen periodischen Lichtvektor völlig überein; nur ist die mechanische Umlaufsfrequenz durch die Quantenfrequenz $\Delta W/h$ ersetzt, indem jene durch die Integration über die u_k herausgemittelt und diese durch den Wahrscheinlichkeitsansatz hereingebracht wurde. In der Interferenzformel (10) kann man die Vektoren $\mathfrak{f}_s$ unmittelbar durch die klassischen Lichtamplituden $\mathfrak{D}^{(\sigma)}_{n_k}$ ersetzen. Dies bietet die Möglichkeit, die klassischen Grenzbedingungen für $\mathfrak{D}^{(\sigma)}$ an den Grenzflächen verschiedener Medien (Unstetigkeitsflächen von n) korrespondenzmäßig zu übernehmen; dann ergeben sich natürlich die Gesetze der Brechung, Reflexion, Doppelbrechung (Polarisation) genau wie in der Wellentheorie. In der Tat beruht ja das Huyghenssche Prinzip auf Interferenzen.

Der Übertragung vorstehender Überlegungen auf nicht periodische Systeme E stellt sich einstweilen die Schwierigkeit entgegen, daß sich bei diesen nicht leicht ein ausgezeichnetes Lagenkoordinatensystem ähnlich dem der Winkelvariablen definieren läßt. Es bedürfte lediglich der eindeutigen Festlegung eines Normalkoordinatensystems, dessen Phasenkonstanten u_k (s. o.) während des Überganges konstant bleiben sollen. Der Verf. gedenkt diese Frage demnächst an anderer Stelle am Beispiel des kontinuierlichen Röntgenspektrums ausführlicher zu erörtern.

Während in der bisherigen Quantentheorie das Plancksche Wirkungsquantum h an zwei wesentlich verschiedenen Stellen gebraucht wurde, nämlich im $h\nu$-Prinzip und in den Quantenbedingungen, wurde es hier nur einmal eingeführt, nämlich in dem Ausdruck (2) für die Phase φ. Wir haben hier das $h\nu$-Prinzip, die Quantenbedingungen und das Korrespondenzprinzip aus dem einen Ausdruck (2) in Verbindung mit dem Wahrscheinlichkeitsansatz (8, 15) gewonnen, dabei das $h\nu$-Prinzip ohne einschränkende Annahme, die Quantenbedingungen und das Korrespondenzprinzip unter Auszeichnung des Winkelkoordinatensystems.

München, Institut für theoretische Physik, Januar 1924.

Zur Gitterstruktur des weißen Zinns.

Von **H. Mark** und **M. Polanyi** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1924.)

Die Fig. 2 in unserer Arbeit über die Gitterstruktur des Zinns[1]) ist durch Verzeichnung so ausgefallen, daß die Lage der Atome nicht anschaulich gemacht wird. Wir bringen sie daher als Fig. 1 in der richtigen Stellung. Als Fig. 2 ist dieselbe Atomanordnung bezogen

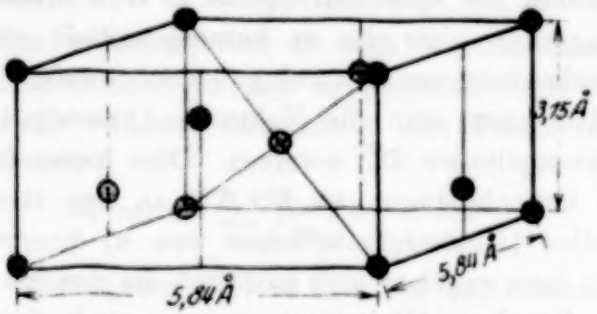


Fig. 1. Anordnung der Atome im Elementarkörper des Zinns.

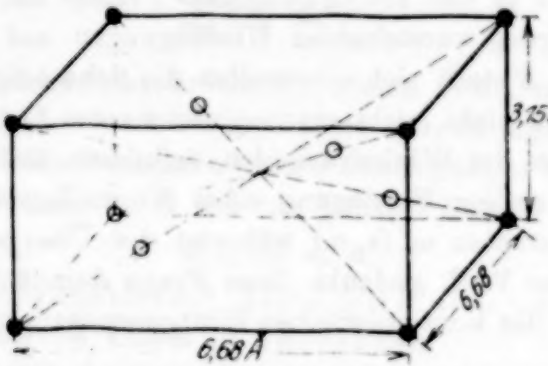


Fig. 2. Atomanordnung, bezogen auf einen allseitig flächenzentrierten Elementarkörper. Die flächenzentrierenden Atome sind der Übersichtlichkeit halber in dieser Zeichnung fortgelassen.

auf den allseitig flächenzentrierten Elementarkörper gezeichnet, wodurch die Verwandtschaft des Zinngitters mit dem Diamantgitter und dem Gitter der Titanatome im Anatas[2]) hervortritt. Als störende Druckfehler seien berichtigt: Auf S. 88 soll $a = 5{,}84$ (statt $a = 4{,}85$) stehen; in Fig. 3 ist an Stelle von 6,68 Å 5,84 Å und an Stelle von 62° 58° zu setzen. Ferner soll es überall im Text an Stelle von [100] als Bezeichnung der c-Achse [001] heißen.

[1]) H. Mark und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **18**, 75, 1923.

[2]) P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 101. Berlin, Springer, 1923.

Das Gitter des Aluminiumnitrids (AlN).

Von **Heinrich Ott** in München.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Die nachstehende Arbeit ist ein Teil einer umfangreicheren röntgenometrischen Untersuchung, die der Verf., teilweise gemeinsam mit H. Grimm, unternommen und die zum Ziel hatte, die Reihe der bis jetzt bekannten Gitter vom Typus MX zu vervollständigen. Unter den dabei in Betracht kommenden Substanzen verdient gerade AlN besonderes Interesse: AlN steht in der Reihe der binären Verbindungen NaF—MgO—AlN—SiC, deren negative Bestandteile im periodischen System um den gleichen Schritt dem Neon vorangehen, als die positiven Bestandteile auf das Ne folgen. Da bei NaF und MgO das Kristallgitter als Ionengitter angesehen werden darf[1]), ist hier die Kosselsche Theorie vom Wesen der Ionen- und Salzbildung (Aufbau, bzw. Abbau zur Edelgaskonfiguration) bestätigt. Andererseits läßt die Ähnlichkeit des SiC mit dem Diamant, sowohl in seinen Eigenschaften als vermutlich auch im Gitterbau[2]), den Schluß zu, daß bei dieser Substanz keine polare Bindung vorliegt, daß also das Gitter mit Atomen besetzt ist. Über die bloße Strukturbestimmung hinaus erhebt sich also beim AlN die Frage, ob dasselbe aus Atomen oder Al^{+++} und N^{---} aufgebaut ist oder ob vielleicht eine Zwischenstufe zwischen diesen beiden Extremen besteht, um dadurch eine etwaige Grenze zwischen polarer und nicht-polarer Bindung (Ionen- oder Atomgitter) bei vergleichbaren Substanzen zu erhalten. Die Beantwortung dieser Frage durch röntgenometrisches Verfahren erschien gerade bei AlN nicht als aussichtslos, weil hier im Falle dreifacher Ionisierung die Elektronenzahl und damit das Streuvermögen beider Bestandteile gleich groß wird und gegenüber dem nicht-ionisierten Zustand prozentual stark geändert ist.

Zur Untersuchung wurden Laue- und Debyediagramme und schließlich (Schiebold sche) Drehdiagramme verwendet. Das untersuchte

---

[1]) W. Gerlach und Otto Pauli, Das Gitter des Magnesiumoxyds. ZS. f. Phys. **7**, 121, 1921.

[2]) Über das Gitter des SiC liegen verschiedene Bestimmungen vor, die jedoch zum Teil etwas voneinander abweichen. Eine Zusammenstellung findet sich in dem kürzlich erschienenen Buche von P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 307. Berlin, Springer, 1923.

AlN, das nach dem Serpekverfahren gewonnen war, entstammte der Sammlung des hiesigen chemischen Laboratoriums des Staates; es war meist hellgrün gefärbt, was wohl auf leichte Verunreinigung zurückzuführen ist. Über das Kristallsystem des AlN lagen keinerlei Angaben vor. Da nur winzig kleine Kristalle beschafft werden konnten, war eine genaue morphologische Untersuchung nicht möglich. Es ließen sich aber unter dem Mikroskop einige sechskantige Nadeln (von hellgrüner Färbung) aussuchen, die auf hexagonale Symmetrie deuteten. Die Laueaufnahme diente nun in erster Linie zur Ermittlung des Kristallsystems. Die Bestrahlung der genannten Nadeln längs der Nadelachse nach dem Laueverfahren ließ diese Achse als sechszählige erkennen (im folgenden „*c*-Achse" genannt).

Von diesen Nadeln wurden dann einige Drehaufnahmen mit der *c*-Achse als Drehachse aufgenommen und daraus der Identitätsabstand längs der *c*-Achse bestimmt. Die Drehaufnahmen um die anderen kristallographischen Achsen führten bei der Schwierigkeit der Justierung nicht zur sicheren Ermittlung der Identitätsabstände. Es wurde daher vorgezogen, die Drehaufnahme um die *c*-Achse allein zu verwerten und in geeigneter Weise mit einer Debyeaufnahme zu verbinden. Abgesehen von der in unserem Falle vorliegenden Notwendigkeit, scheint es bei Strukturbestimmung aus Drehaufnahmen überhaupt geboten, eine Debyeaufnahme mit zu Rate zu ziehen. Denn die relativen Intensitäten der Drehaufnahme können durch Betriebsschwankungen der Röntgenröhre, besonders aber durch die Begrenzung des Kristalls in unberechenbarer Weise gefälscht werden.

Bei der Auswertung des Debyediagramms leisteten die Kurventafeln von Davey[1]) gute Dienste. Diesen Tafeln liegt der folgende Gedanke zugrunde: Bezeichnet man die hexagonalen Achsen mit a, a, ac und trägt man für die einzelnen Netzebenen des Gitters die Werte $\ln d$ (d = Netzebenenabstand) als Funktion des Höhenparameters c graphisch auf, so spielt infolge des logarithmischen Maßstabes die absolute Größe des Gitters keine Rolle mehr. Aus den beobachteten Reflexionswinkeln bildet man nun die Werte $\ln \frac{1}{\sin \frac{\vartheta}{2}}$, die sich nach dem Braggschen Gesetz von $\ln d$ nur um eine additive Konstante unterscheiden, und trägt diese auf die Kante eines Papierstreifens auf. Durch Verschiebung des Streifens sucht man eine Überein-

[1]) W. P. Davey, General Electric Review (Schenectady) **25**, 564, 1922. Eine Beschreibung dieser Tafeln befindet sich auch bei P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, l. c.

stimmung dieser Marken mit den Kurven der Kurventafeln. Ist eine solche gefunden, so ist der Wert von c und die Indizierung der Reflexionen sofort abzulesen. Dies Verfahren führt jedoch unter Umständen (z. B. bei großer Liniendichte) nicht zu eindeutigen Ergebnissen: Es kann mehrere Lagen geben, in denen sich die Marken des Papierstreifens mit den Kurventafeln innerhalb der Fehlergrenzen decken. (Diese Unsicherheit tritt dann auch bei der rechnerischen Auswertung des Debyediagramms, wenn auch in geringerem Maße, auf.) Beseitigt wird diese Unsicherheit an Hand einer Drehaufnahme um eine Koordinatenachse des Gitters, weil sich daraus für eine große Zahl der Debyelinien die auf die Drehachse bezüglichen Indizes ergeben; denn letztere sind proportional zur Schichtliniennummer des Reflexionspunktes der Drehaufnahme. Auch lassen sich unerwünschte Nebenlinien (K_β, Antikathodenbelag) in der Drehaufnahme leicht erkennen und somit aus dem Debyediagramm eliminieren.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Drehaufnahmen (um die c-Achse) und der Debyeaufnahmen. Die nach den Reflexionswinkeln einander zugeordneten Linien beider Aufnahmen stehen auf gleicher Zeile. Für die in Tabelle 1 zusammengefaßten Aufnahmen wurde eine metallene Glühkathodenröhre mit Wolfram-Glühkathode und Cu-Antikathode verwendet. Die Belichtungszeit betrug für die Pulvermethode etwa 1800 mA-Minuten bei einer Belastung von 60 mA und 30 kV, für die Drehkristallmethode etwa 3000 mA bei der gleichen Belastung. Im einzelnen gibt Spalte 1 der Drehaufnahme die $\sin \frac{\vartheta}{2}$, 2 die Angabe, ob durch $\mathrm{Cu}_{\alpha,\beta}$ oder Wolfram–L_α erzeugt, 3 die Lage des Reflexionspunktes auf der Schichtlinie; Spalte 1 der Debyeaufnahme bringt eine fortlaufende Liniennumerierung, 2 die $\sin \frac{\vartheta}{2}$ (auf Stäbchenmitte korrigiert), 3 die Art der Strahlung, 5 die geschätzte Intensität (sss = äußerst schwach, ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel; st = stark, sst = sehr stark, $ssst$ = äußerst stark).

Aus den Daveyschen Kurventafeln ergab sich bei Berücksichtigung der Drehaufnahme als einzig möglicher Wert das Achsenverhältnis $c = 1{,}6_0$ und darauf die in Spalte 4 der Dreh- und Debyeaufnahme eingetragene Indizierung. Die Schichtliniennummer des Drehdiagramms muß mit h_3 bis auf einen Faktor übereinstimmen. Daß die Linie 5 mit dem Indextripel 002 stark im Debyediagramm, dagegen überhaupt nicht im Drehdiagramm zu finden ist, liefert eine Bestätigung der gefundenen Indizierung: Die Drehachse stand senk-

Tabelle 1.

Drehdiagramm									Debyediagramm								
$\sin\frac{\vartheta}{2}$	α	β	W	Schichtlinie				Indizes	Nr.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	α	β	Indizes	Intensität geschätzt	J_{hP}	J_J	J_A
0,2622		β		0				100	1	0,2549		β	100	m			
0,2770			W	0				100	2	0,2760		W	100	sss			
0,2887	α			0				100	3	0,2860	α		100	$sst - st$	53	64	64
0,2957		β			1			101	4	0,2946		β	101	ss			
0,3137			W		1			101									
									5	0,3090	α		002	st	64	40	42
0,3261	α				1			101	6	0,3261	α		101	$sst - st$	220	35	56
0,3760		β				2		102									
0,4197	α					2		102	7	0,4210	α		102	$m - s$	42	29	29
0,4470		β		0				110	8	0,4462		β	110	s			
0,4745			W	0				110	9	0,4740		W	110	sss			
0,4910		β					3	103			α	β	103				
0,4947	α			0				110	10	0,4924	α		110	$ssst$	55	66	66
0,5150		β		0				200									
0,5232		β				2		112	11	0,5240		β	112	ss			
0,5324		β			1			201									
0,5461			W	0				200									
									12	0,5427	α		103	sst	65	63	65
0,5534			W			2		112									
0,5707	α			0				200	13	0,5707	α		200	s	9	11	11
0,5788	α					2		112	14	0,5814	α		112	sst	73	46	51
0,5652			W		1			201									
0,5911	α				1			201	15	0,5906	α		201	$m - (st)$	52	8	14
											α		004	—	11	0,05	1
0,6470	α					2		202	16	0,6479	α		202	$m - s$	15	9	10
0,6658		β					3	203	17	0,6631		β	203	ss			
									18	0,6807	α		104	ss	14	0,07	2
0,6810		β		0				120				β	120				

0,6810		β		0				120	18	0,6807	α	104	*ss*	14	0,07	2
											β	120				
0,6925		β			1			121	19	0,6942		β	121	*ss*			
0,7242			W	0				120								
0,7310		β				2		122								
									20	0,7343	α		203	*st*	38	37	38
0,7377			W		1			121								
									21	0,7420		β	105	*ss*			
0,7547	α			0				120	22	0,7543	α		120	*m — s*	12	15	15
0,7700		β		0				300				β	300				
0,7705	α				1			121	23	0,7698	α		121	*st*	73	12	19
0,7770			W			2		122								
									24	0,7907	α		114	*s — (m)*	51	0,25	6
0,7950		β					3	123	25	0,7986		β	123	*s*			
0,8124	α					2		122	26	0,8143	α		122	*m — s*	27	17	18
0,8160		β				2		302								
0,8215			W	0				300								
									27	0,8218	α		105	*st*	41	45	45
											α		204	—	13	0,062	1,5
0,8563	α			0				300	28	0,8554	α		300	*st — m*	30	35	35
0,8670			W			2		302								
									29	0,8846	α		123	*sst*	100	98	100
0,8926		β		0				220								
0,9080	α					2		302	30	0,9086	α		302	*st*	96	60	61
0,9288		β		0				130	31	0,9272		β	130	*s*			
0,9478			W	0				220								
									32	0,9594	α		205	*sst — st*	51	55	55
									33	0,9622	α′		205	*m*	40	44	44
									34	0,9690	α		106	*s*	36	18	20
									35	0,9748	α		124	*m — st*	77	0,34	9
												β	125				
0,9863			W	0				130								
0,9895	α			0				220	36	0,9881	α		220	*sst — st*	67	82	82
0,9900	α′			0				220	37	0,9909	α′		220	*m — st*	54	65	65

recht zum Primärstrahl, 002 liegt daher parallel zum einfallenden Strahl und kommt durch die Drehung nicht in reflexionsfähige Stellung.

Gegenüber dem einfachen hexagonalen Gitter haben wir nun, wie ein Überblick über die Indizes zeigt, eine Reihe von Auslöschungen (001, 111, 113 usw.), die auf ein zusammengesetztes Gitter deuten. Für die erste Orientierung ist es nun sehr bequem, daß die Davey-schen Kurventafeln auch Tafeln für besonders häufig vorkommende zusammengesetzte Gitter enthalten, so z. B. für das hexagonale Gitter mit der Basisgruppe 000, $^1/_3\,^2/_3\,^1/_2$ (Davey, l. c., Fig. 8 C, Triangular close packing lattice). Die graphische Auswertung zeigt nun sofort, daß unsere Auslöschungen gerade bei diesem Gittertyp auftreten. Der Kürze halber sei im Anschluß an die Literatur das Gitter von der obengenannten Basisgruppe — ohne Rücksicht auf ein spezielles Achsenverhältnis — mit „hP-Gitter" bezeichnet. Die Bezeichnung rührt daher, daß beim Achsenverhältnis $c = 1{,}633$ die sogenannte „dichteste hexagonale Kugelpackung" entsteht; im vorliegenden Falle ($c = 1{,}6_0$) haben wir also eine gestauchte dichteste Packung. Ein schärferes Kriterium für die Übereinstimmung der Beobachtung mit den Intensitäten und Auslöschungen des hP-Gitters liefert der Strukturfaktor S des hP-Gitters. Es ergibt sich für S der Ausdruck:

$$|S| = \left| A + Be^{2\pi i \frac{2h_1 + 4h_2 + 3h_3}{6}} \right|,$$

wobei A und B das Streuvermögen der beiden Punktlagen in der Basisgruppe charakterisieren mögen. Da von den Linien 001, 111, 113, 301 auch bei stärkster Exposition keine Spur zu finden ist, wird man auf eine röntgenometrisch gleichwertige Basisgruppe schließen müssen; denn nur im Falle $A = B$ verschwindet S für die genannten Indextripel. Es sei hiermit noch nicht gesagt, daß die Basisgruppe nun auch aus Atomen derselben Sorte bestehe. Denn, falls Ionen auftreten, könnten sich Al^{+++} und N^{---} wegen der gleichen Elektronenzahl röntgenometrisch vertreten; jedoch ist dieser Fall wenig wahrscheinlich, da erfahrungsgemäß eine derartige Äquivalenz des Streuvermögens für größere Beugungswinkel nicht erhalten bleibt [1]). Der Reflexion an 301 kommt aber bereits ein Beugungswinkel von 60° zu. Die Intensitäten für ein hP-Gitter mit gleichwertiger Basis sind in der Tabelle 1, Spalte 6 berechnet. Bei der Berechnung wurde Lorentzfaktor, Polarisationsfaktor und Häufigkeitszahl berücksichtigt.

---

[1]) W. Gerlach und Otto Pauli, l. c. Debye und Scherrer, Phys. ZS. **19**, 474, 1918.

Die vollständig ausgelöschten Linien sind nicht angegeben; alle übrigen sind in ihrer Intensität angeführt. Die Übereinstimmung der beobachteten Intensitäten mit den berechneten ist schon ziemlich gut; es ist auch keine der beobachteten Linien überzählig, andererseits fehlen von den Linien, die das hP-Gitter verlangt, nur die schwachen Linien 004 und 204. Die Beachtung dieses Sachverhalts erleichtert die Strukturbestimmung wesentlich. Denn wenn auf Grund der Dichte die Basisgruppe noch erweitert werden muß, so kann dies nur in der Richtung geschehen, daß sich das resultierende Gitter aus mehreren hP-Gittern zusammengesetzt erweist.

Zur Berechnung der Basisachsen benutzen wir die Reflexion an der Ebene 100, deren Winkel wir durch Aufstellung der quadratischen Form verbessern. Da die quadratische Form im hexagonalen System $\sin^2\frac{\vartheta}{2} = k_{11}^2(h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + k_{33}^2 h_3^2$ lautet, ergibt sich aus den Linien 3, 10, 13 und 28 der Mittelwert $\bar{k}_{11} = 0{,}2851$, welcher nach der quadratischen Form der verbesserte Wert $\sin\frac{\vartheta}{2}$ für die Ebene 100 ist. Die Länge der Basisachse a folgt daraus zu:

$$a = \frac{1{,}539}{0{,}2851\sqrt{3}} = 3{,}11_4\,\text{Å}.$$

Aus der Ebene 220, die das K_α-Duplett bereits getrennt gibt (Nr. 36 und 37), findet man für denselben Wert a:

$$a = \frac{1{,}537}{0{,}9881}\cdot 2 = 3{,}11_1\,\text{Å} \text{ bzw.:}$$

$$a = \frac{1{,}541}{0{,}9909}\cdot 2 = 3{,}11_2\,\text{Å}.$$

Als Mittelwert werde $a = 3{,}11_3$ Å genommen.

Den Mittelwert $\bar{k}_{33}$ verschafft man sich am einfachsten durch Differenzbildung verschiedener geeigneter Werte der quadratischen Form (z. B. 300 und 302) und findet $\bar{k}_{33} = 0{,}1545$.

Daraus die Länge der c-Achse:

$$ac = \frac{1{,}539}{0{,}1545.2} = 4{,}98_1\,\text{Å}.$$

Der Wert des Achsenverhältnisses c beträgt also:

$$c = \frac{4{,}98_1}{3{,}11_3} = 1{,}60_6.$$

Bezüglich des Achsenverhältnisses machen wir die Probe mit dem Drehdiagramm: Die erste Schichtlinie liegt unter dem Winkel $\sin\sigma = 0{,}3088$ gegen den Äquator. Der Identitätsabstand[1]) wird demnach:

$$ac = \frac{1{,}539}{\sin\sigma} = 4{,}98_2 \text{ Å}.$$

Das Achsenverhältnis $c = \frac{4{,}98_2}{3{,}11_2} = 1{,}60_1$ stimmt also mit dem aus dem Debyediagramm gewonnenen überein.

Molekülzahl z der Basisgruppe: Das Volumen der von den hexagonalen Achsen gebildeten Zelle ist $V = \frac{a^2 c\sqrt{3}}{2}$, das Molekulargewicht des AlN ist $m = 41{,}11$, die Dichte δ ergab sich zu etwa 3,25.

$$\text{Daher } z = \frac{V \cdot \delta \cdot 6{,}062 \cdot 10^{23}}{m} = 2{,}02 \sim 2.$$

Die Basisgruppe besteht somit aus zwei Molekülen; dieselben sind so anzuordnen, daß hP-Gitter aus gleichwertigen Bausteinen gebildet werden.

Der Aufbau der Basisgruppe wurde nun nach folgenden Gesichtspunkten versucht:

a) Die AlN-Molekel bleibt räumlich zusammen; dann ist nur ein einziges hP-Gitter nötig.

b) Es liegt ein Atom- bzw. Ionengitter vor; in diesem Falle sind zwei hP-Gitter ineinanderzustellen.

Die unter diesen Gesichtspunkten möglichen Punktlagen wurden an Hand des Niggli schen Buches[2]) ermittelt, ihre Intensitäten berechnet und mit der Erfahrung verglichen. Da die näheren Untersuchungen zu weitläufig sind, um hier wiedergegeben werden zu können, seien lediglich die Hauptergebnisse angeführt.

a) Gehen wir im Anschluß an Niggli zum orthohexagonalen Parallelepiped als Elementarbereich über, so ist im Falle a) eine vierzählige Punktlage benötigt, die ein hP-Gitter bilden muß. Es kommen hierfür mehrere Raumsysteme in Betracht, und die Minimalsymmetrie, welche die AlN-Molekel besitzen müßte, wäre C_3, d. h. eine (polare) dreizählige Achse. Was die Intensitäten betrifft, so müßten diese im

[1]) Auch hier muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß zwischen Al^{+++} und N^{---} nicht unterschieden werden kann, zumal nur kleine Streuwinkel in Betracht kommen. Wir gebrauchten daher besser an Stelle des Ausdrucks „Identitätsabstand" die Bezeichnung „Röntgenperiode".

[2]) P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig, Borntträger, 1918.

wesentlichen mit den Intensitäten des hP-Gitters übereinstimmen, wie sie in Spalte 6 der Tabelle eingetragen sind. Da aus bekannten Gründen nur benachbarte Linien miteinander verglichen werden dürfen, ergibt sich im allgemeinen Übereinstimmung mit der Erfahrung. Jedoch machen sich einige wesentliche und ganz unerklärliche Abweichungen geltend, so bei den Linien 6, 14, 15, 24, die in der Berechnung viel zu stark ausfallen. Unter diesen Umständen kann man den in Rede stehenden Gittertyp, gegen den auch noch andere Gründe (z. B. die große Härte des AlN) sprechen, wohl nicht gelten lassen.

b) In diesem Falle sind im orthohexagonalen Parallelepiped für Al und N je zwei vierzählige Punktlagen nötig. Es wurden nun sämtliche Raumsysteme der rhomboedrischen und hexagonalen Abteilung untersucht, in denen zwei vierzählige Punktlagen (eventuell mit Freiheitsgrad) so untergebracht werden können, daß sie gemäß der früheren Feststellungen

1. gerade die ermittelte Röntgenperiode längs der c-Achse ergeben, und

2. aus zwei hP-Gittern zusammengesetzt erscheinen, wobei jedes der hP-Gitter für sich aus röntgenometrisch gleichwertigen Bausteinen bestehen muß.

Es zeigte sich, daß lediglich die Raumsysteme $\mathfrak{C}_{3v}^4$, $\mathfrak{C}_6^6$ und $\mathfrak{C}_{6v}^4$ allen diesen Bedingungen entsprechen können. Die eine der vierzähligen Punktlagen (etwa Al) bildet dabei ein hP-Gitter, die andere Punktlage (N) ein dazu kongruentes hP-Gitter um den Parameterwert p $(0<p<1)$ längs der sechszähligen Achse verschoben.

Bestimmung des Parameters p: Zur Bestimmung des Wertes p wurden die Intensitäten in bekannter Weise graphisch für die Werte $0<p\lessapprox 0{,}5$ untersucht. Unter der Annahme eines Atomgitters (7 und 13 Elektronen; Strukturfaktor

$$|S|^2 = |1 + e^{2\pi i \frac{2h_1 + 4h_2 + 3h_3}{6}}|^2 \cdot |13 + 7e^{2\pi i p h_3}|^2),$$

ergibt sich eindeutig beim Parameterwert $p = 0{,}38$ eine völlige Übereinstimmung der Intensitäten mit der Beobachtung. Der genannte Parameterwert läßt sich ohne Photometrierung auf einen Spielraum von etwa 1,5 Proz. beiderseits einengen. Die Intensitäten für die Stelle $p = 0{,}38$ sind in die letzte Spalte der Tabelle 1 eingetragen. Einige noch bestehende Abweichungen von der Beobachtung finden leicht ihre Erklärung: So treten die Linien Nr. 10, 23 und 35 stärker auf, als es mit der Berechnung verträglich ist; diese Linien sind aber gerade durch die β-Reflexionen der Ebenen 103, 300

und 125 verstärkt. Die nicht beobachteten Linien sind ebenfalls mit der berechneten Intensität angegeben und fügen sich in den Tatbestand ein.

Die Art der Bindung. Die Annahme neutraler Gitterbausteine ist also mit den beobachteten Intensitäten durchaus verträglich. Die endgültige Beantwortung der Frage zwischen polarer und nichtpolarer Bindung hängt indessen davon ab, ob eine geringe Änderung des Elektronenverhältnisses 13:7 in den Intensitätsverhältnissen kräftig genug zum Ausdruck kommt. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Wie der Faktor $|N + Ale^{2\pi i p h_3}|^2$ zeigt, sind — dank des günstigen Parameterwertes $p = 0{,}38$ — gerade die Reflexionen der vierten Schichtlinie ($h_3 = 4$) außerordentlich empfindlich gegenüber einer Änderung des Elektronenverhältnisses, während die anderen Reflexionen weniger oder überhaupt nicht davon beeinflußt werden. Führt man die graphische Parameterbestimmung mit einem dreiwertigen Ionengitter aus (Elektronenzahl 10 und 10, Strukturfaktor $|S|^2 = 10^2 |1 + e^{2\pi i \frac{2h_1 + 4h_2 + 3h_3}{6}}|^2 . |1 + e^{2\pi i p h_3}|^2$), so erhält man als wahrscheinlichsten Parameterwert wieder das oben erwähnte Intervall um $p = 0{,}38$. Die zugehörigen Intensitäten sind in die vorletzte Spalte der Tabelle 1 eingetragen. Ein Vergleich mit der Beobachtung zeigt, daß — abgesehen von einigen kleineren Abweichungen — das Auftreten der Linien Nr. 18, 24 und 35 (mit den Indizes 104, 114 und 124) durch das Ionengitter nicht erklärt werden kann; diese Linien sind gegenüber dem Atomgitter auf etwa den 20. Teil geschwächt. Zwar sind in der Debyeaufnahme die Intensitäten der Linien Nr. 18 und 35 strittig, da sie durch die β-Reflexionen der Ebenen 120 bzw. 125 vorgetäuscht sein können. Die Drehaufnahme mit Cu-Strahlung gibt uns darüber keinen Aufschluß, da die Ebenen der vierten Schichtlinie nicht mehr in reflexionsfähige Lage kamen. Es bleibt aber immerhin noch die durch keine fremde Reflexion gefälschte Linie Nr. 24 der Debyeaufnahme.

Um sich nun nicht auf diese einzige Linie stützen zu müssen, wurden noch einige Drehdiagramme um die c-Achse mit Molybdänstrahlung aufgenommen (Fig. 3). Die Diskussion der Intensitäten ist in diesem Falle kaum bedenklich, da bei der harten Mo-K-Strahlung auch das Innere des Kristalls einen ganz wesentlichen Beitrag zur Reflexion liefert (ersichtlich an der Linienverbreiterung bei Fig. 3 vgl. Fig. 2!). Als Röntgenröhre diente die gleiche metallene Glühkathodenröhre wie vorhin. Die Belichtungszeit wurde absichtlich knapp bemessen, um Intensitätsunterschiede auffälliger zu machen.

Fig. 1. Debye-Film von AlN, Cu-K-Strahlung.

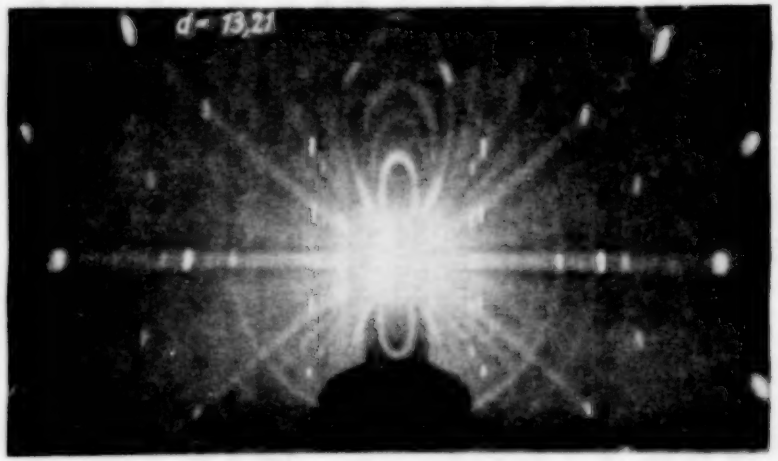


Fig. 2. Drehdiagramm von AlN, Cu-K-Strahlung.

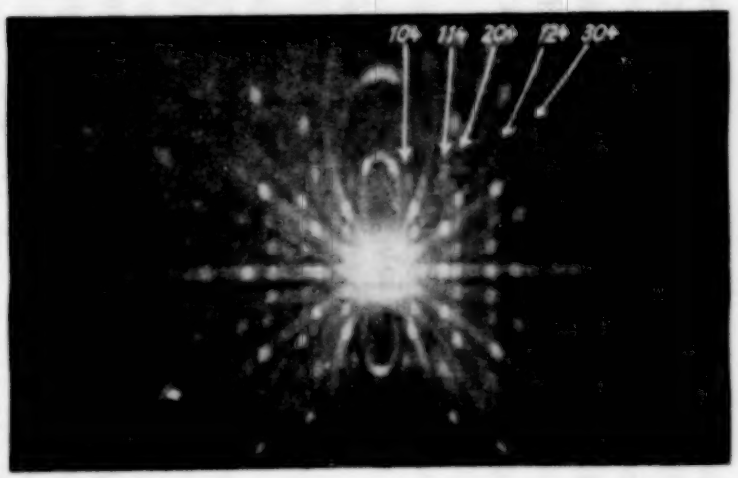


Fig. 3. Drehdiagramm von AlN, Mo-K-Strahlung.

Die Aufnahmen lassen auf der vierten Schichtlinie die Reflexionen von 104, 114, 204, 124 und 304 zum Teil mit ziemlicher Intensität erkennen. Tabelle 2 bringt einige dieser Reflexionen mit den beobachteten Intensitäten und den berechneten[1]), und zwar Spalte 3 bei Annahme eines Ionengitters, Spalte 4 bei Annahme eines Atomgitters. Der Befund spricht sonach ebenfalls zugunsten des Atomgitters.

Tabelle 2.

Indizes	Intensität geschätzt	Intensität berechnet	Intensität berechnet
202	*m*	22	25
104	*m — s*	0,4	11
121	*st*	24	38
114	*m — st*	0,9	20
122	*st — m*	32	34

Die große Empfindlichkeit der Reflexionen der vierten Schichtlinie gegenüber Ionisierung kann überhaupt dazu benutzt werden, den Variationsbereich des Elektronenverhältnisses zu bestimmen, der mit der Beobachtung noch verträglich ist. Diese Bestimmung läßt sich auf graphischem Wege analog der Parameterbestimmung durchführen: Die Intensitäten werden als Funktionen des Elektronenverhältnisses z aufgetragen, wobei in unserem Falle die Werte $1 \gtrless z \gtrless 3$ genügen. Es ergibt sich daraus, daß z auf das Intervall $1{,}8 \leqq z \leqq 2{,}3$ beschränkt bleiben muß. Da sich die untere Grenze dieses Intervalls wesentlich schärfer bestimmen läßt als die obere, steht somit der Annahme eines Atomgitters mit dem Werte $z = \frac{13}{7} = 1{,}86$ nichts im Wege.

Es darf hier nicht verhehlt werden, daß eine Änderung des Streuvermögens auch durch Einbau einer Substanz wesentlich höherer oder niedrigerer Ordnungszahl in eines der ineinandergeschobenen hP-Gitter bewirkt werden kann. Dann kann selbst bei Annahme

[1]) Bei der Intensitätsberechnung einer Drehaufnahme kommt zu den üblichen in die Intensität eingehenden Faktoren noch ein der Drehaufnahme eigener hinzu; derselbe rührt daher, daß die einzelnen Netzebenen vermöge ihrer verschiedenen Neigung zur Drehachse sich nicht mit derselben Geschwindigkeit durch den Winkelbereich der Reflexion drehen. Dies bedingt bei der sogenannten „senkrechten" Drehaufnahme im Intensitätsausdruck einen Faktor $\sim \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin \sigma}{\sin \vartheta}\right)^2}}$, wo σ den Winkel der Schichtlinie gegen den Äquator und ϑ den doppelten Reflexionswinkel der betreffenden Linie bedeutet. Eine Begründung dieses Ausdrucks wird später gegeben werden.

dreiwertiger Al- und N-Ionen eine Verschiedenheit im Streuvermögen des Al- und N-Gitters zustande kommen. Im Hinblick auf die Herstellungsweise des AlN und nach chemischer Verwandtschaft kommt hierfür Eisen in Frage, das die Al-Ionen im Gitterverband teilweise ersetzt haben müßte. Berechnet man jedoch die Größe der Eisenkomponente, wie sie bei Annahme eines dreiwertigen Ionengitters zur Änderung des Streuvermögens nötig ist, so ergibt sich, daß etwa $^{10}/_{13}$ der Al-Ionen durch Eisen ersetzt sein müßten. Eine so starke Eisenkomponente bedingt aber eine Erhöhung des spezifischen Gewichts von 3,25 auf etwa 5, woraus die Unhaltbarkeit dieser Annahme erhellt. Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen aufgenommene Debyediagramme von ungefärbtem AlN zeigten nach Lage, wie Intensität der Reflexionen, keinen Unterschied gegen die früheren.

Der Parameterwert $p = 0{,}38$ ist, wie bereits erwähnt, auf + 1,5 Proz. bestimmt. Aus geometrischen Gründen verdient nun gerade der Wert $p = 0{,}38$ den Vorzug. Wir haben nämlich in unserem Gitter eine Variation des Wurzittyps vor uns, welcher bis jetzt bei den vier Substanzen ZnS, CdS, ZnO und AgJ festgestellt wurde. Bei einem Achsenverhältnis $c = 1{,}633$ und dem Parameterwert $p = 0{,}375$, wie es für ZnS, CdS und AgJ zutrifft, tritt eine genau tetraederförmige Anordnung der Atome ein. Jedes Atom der einen Sorte ist von vier Atomen der anderen Sorte tetraedrisch umgeben. Da AlN jedoch das Achsenverhältnis $c = 1{,}60_1$ besitzt, ist eine genau tetraedrische Anordnung bei keinem Parameterwert möglich, jedoch wird durch Vergrößern des Parameterwertes von 0,375 auf $0{,}380_1$ wenigstens der gleiche Abstand zwischen den Atomen wieder hergestellt (Fig. 4). Durch die ausgezogenen Verbindungsgeraden der Fig. 4 sind diese gleichen Abstände (= 1,89 Å) angedeutet.

Zusammenfassung: Das kristallographisch nicht untersuchte AlN wurde durch Laueaufnahme als zum hexagonalen System gehörig erkannt. Die Strukturermittlung erfolgte auf Grund von Drehaufnahmen in Verbindung mit Debyeaufnahmen. Sie führte zu dem Ergebnis, daß die Al- und N-Atome für sich je ein Gitter von der Art der dichtesten hexagonalen Kugelpackung bilden mit einer geringen Stauchung längs der sechszähligen Achse. Die Basisachse a besitzt die Länge $a = 3{,}11_8$ Å, das Achsenverhältnis ist $c = 1{,}60_1$. Beide Gitter sind längs der sechszähligen Achse um den Parameterwert $p = 0{,}38$ verschoben. Die Basisgruppe lautet demnach

$$\mathrm{Al}\left(\begin{matrix}0 & 0 & 0\\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{2}\end{matrix}\right),\quad \mathrm{N}\left(\begin{matrix}0 & 0 & p\\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{2}+p\end{matrix}\right),\quad p = 0{,}38.$$

Infolgedessen ist jedes Atom der einen Sorte von vier Atomen der anderen Sorte tetraederähnlich umgeben und gleichweit von ihnen entfernt (Abstand = 1,89$_4$ Å). Aus der Intensität der Reflexionen der vierten Schichtlinie konnte geschlossen werden, daß bestimmt keine polare Bindung vorliegt, sondern daß die Punktlagen des Gitters mit Atomen von der Elektronenzahl 7 bzw. 13 besetzt sind.

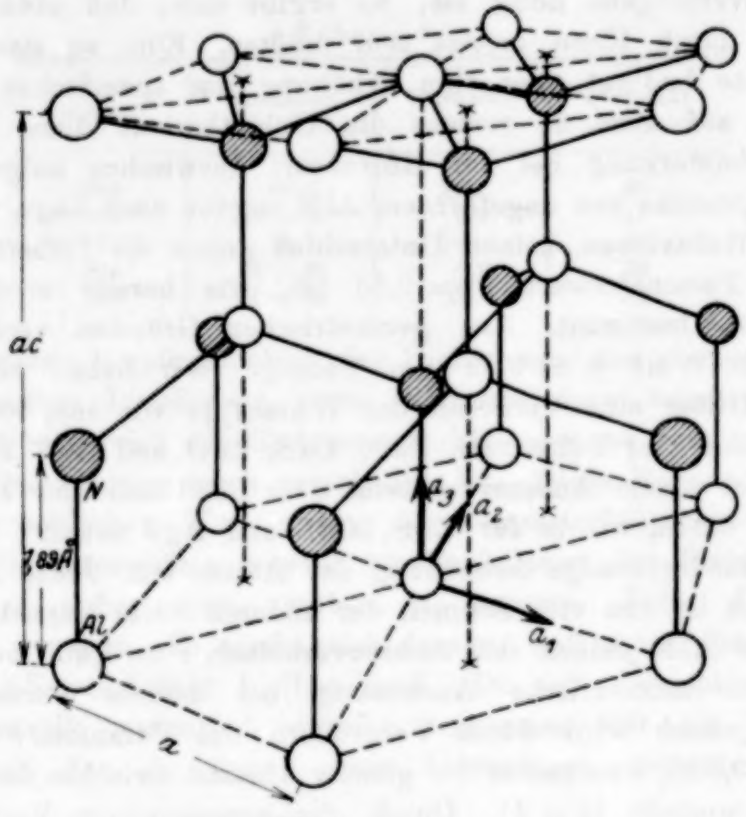


Fig. 4.

Der Notgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Geldmitteln und Zuwendungen zum Danke verpflichtet; ebenso der Osramfabrik A., Berlin, für die kostenlose Überlassung von Wolframspiralen und der Firma Polyphos, Fabrik für Röntgenapparate, München, für die Überlassung von wertvollem Antikathodenmaterial.

München, Institut f. theoret. Physik der Universität, Dez. 1923.

Eine neue Methode zur direkten Messung des Intensitätsverhältnisses von Mehrfachlinien.

Von **Walther Gerlach** und **O. Brezina** in Frankfurt a. M.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1924.)

I. Die Methode. Das Intensitätsverhältnis zweier benachbarter Spektrallinien kann dadurch ermittelt werden, daß die eine Hälfte des durch einen Spektralapparat hindurchgehenden Lichtes um einen meßbaren Betrag so weit geschwächt wird, bis die intensivere Linie im geschwächten Bereich der schwächeren Linie im ungeschwächten Teil an Helligkeit gleich wird. Ein solcher Vergleich läßt sich im sichtbaren Spektralbereich okular-subjektiv roh ausführen, mit größerer Genauigkeit und in unsichtbaren Spektralgebieten photographisch, unabhängig von allen bekannten Schwierigkeiten und Umständlichkeiten der photographischen Photometrierung. Bedingung ist nur, daß die zur Schwächung des einen Teilstrahls dienende Vorrichtung nicht durch schwer kontrollierbare Nebenumstände, wie z. B. Reflexion oder Zerstreuung etwa am eingeschobenen Filter, eine quantitative Bestimmung der Intensitätsänderung vereitelt.

Zur praktischen Ausführung dieses Prinzips der Photometrierung wird die folgende Methode empfohlen, die sich als zuverlässig und relativ einfach ausführbar erwiesen hat.

Das Licht der Spektrallampe L fällt durch zwei gekreuzte Nicols $N_1\,N_2$ auf den Spalt eines stigmatischen Spektrographen. Zwischen den Nicols steht eine Glimmer-, Quarz-, Gips- (oder dgl.) Platte D, deren Schwingungsrichtungen einen Winkel von 45° mit der Schwingungsrichtung des Nicols bildet. Aus dieser Platte ist zentral ein rundes Plättchen von einigen Millimetern Durchmesser herausgeschnitten. Dieses Plättchen D' ist an einem drehbaren Teilkreis befestigt und so montiert, daß es möglichst nahe vor dem Ausschnitt der größeren Platte steht; die Achse der Drehvorrichtung fällt genau in die Mitte des Loches, bzw. das Zentrum des ausgeschnittenen runden Plättchens. Der Rahmen, welcher die größere Platte trägt, soll möglichst auch

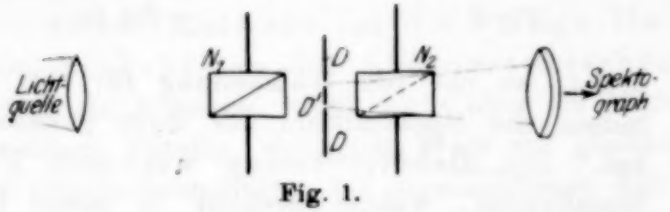


Fig. 1.

drehbar sein, jedoch ist eine Kreisteilung hierbei nicht nötig. Die Drehvorrichtung des Plättchens soll einen Bereich von etwas mehr als 45° haben und auf 1° genau einstellbar sein. Diese beiden Platten werden also auf der einen Seite von der Lichtquelle L durch das Nicol N_1 mit geeigneter Linse beleuchtet, andererseits durch das Nicol N_2 mit dem Achromaten L auf dem Spalt des Spektrographen so abgebildet, daß das mittlere Plättchen möglichst genau in die Mitte des Spektrums zu liegen kommt. Laufen die Schwingungsrichtungen in beiden Teilen der Platte parallel, so erscheint das Spektrum in seiner ganzen Höhe gleich hell, nur durchzogen von zwei feinen horizontalen dunklen Streifen, dem Bild der Trennungslinie von mittlerem und äußerem Plättchen. Liegt die Schwingungsrichtung im Plättchen dazu noch genau unter 45° zur Schwingungsrichtung der gekreuzten Nicols, so herrscht maximale Helligkeit. Wird nun das mittlere Plättchen gegen die äußere Platte um einen gemessenen Winkel ϱ (gemessen von der Schwingungsrichtung des Nicols aus) verdreht, so ändert sich die Helligkeit in dem diesem Teil der Platte entsprechenden Teil des Spektrums gemäß $J_0 \sin^2 2\varrho$, wenn J_0 die Helligkeit in der 45°-Stellung ist.

II. Die Ausführung der Messung. Die Justierung erfolgt schnell und sicher so, daß zunächst ohne doppelbrechende Platte die Nicols gekreuzt werden. Dann wird die Halte- und Drehvorrichtung mit den beiden Teilen der doppelbrechenden Platte zwischen die Nicolschen Prismen gebracht und so gestellt, daß wieder vollkommene Dunkelheit im Gesichtsfeld erreicht ist. Werden sodann beide Plattenteile um 45° gedreht, so ist die Nullstellung für die Photometrierung gegeben, indem die Spektrallinie auf ihrer ganzen Länge die Helligkeit J_0 hat. Die Haltevorrichtung war nach Fig. 2 gebaut. P ist eine Metallplatte, welche drehbar in einer Fassung sitzt; auf ihr ist der äußere Teil der doppelbrechenden Platte D festmontiert. R ist ein in P konisch eingepaßter und drehbarer Ring, zum Drehen dient der Halter H, welcher in irgend einer Form eine über der Kreisteilung S laufende Marke M hat. Der Halter H, an R festgeschraubt, hat nach dem freien Innern des Ringes R eine Fortsetzung, an welcher das mittlere doppelbrechende Plättchen D' so befestigt ist, daß es sich beim Drehen von R in der Ebene von D in dem halbkreisförmigen

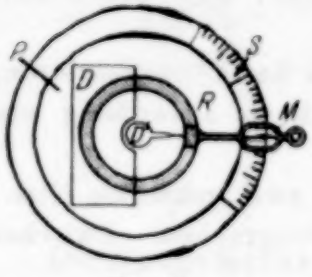


Fig. 2.

Fig. 2a.

Ausschnitt bewegt. D muß also fein justierbar auf P befestigt sein, was durch geeignete Vorrichtungen leicht erreichbar ist. Die so gebaute Vorrichtung mit halbkreisförmigem Ausschnitt ist wesentlich leichter herstellbar als die oben bei der prinzipiellen Beschreibung der Methode gegebene Anordnung mit kreisförmigem Ausschnitt und drehbarer Kreisscheibe. Man bildet den in Fig. 2a gestrichelt eingezeichneten Bereich gerade auf dem Spektrographenspalt ab. Die Pfeile geben die Schwingungsrichtungen in den Platten an. Man muß also die Nicols so stellen, daß die 45°-Stellung des doppelbrechenden Plättchens angenähert vertikal steht, so daß im Spektrum immer der obere und untere Teil von D, der mittlere von D' herrührt.

Bei Vornahme einer Photometrierung macht man zunächst eine photographische Aufnahme des Spektrums mit der Nullstellung des Plättchens, um eine Kontrolle zu haben, ob die Spaltweite auf der ganzen Länge und die Beleuchtung gleichmäßig ist. Sodann dreht man bei sichtbaren Linien okular das Plättchen D' so lange, bis die Helligkeitsgleichheit von geschwächter starker und ungeschwächter schwacher Linie ungefähr erreicht ist; nun photographiert man bei dieser Stellung und bei benachbarten Winkelstellungen des Plättchens. Durch Interpolation zwischen den dann gefundenen relativen Schwärzungsverhältnissen auf Gleichheit ergibt sich das wahre Intensitätsverhältnis. In gleicher Weise verfährt man durch wiederholte Vornahme des gleichen Versuchsganges bei der Intensitätsvergleichung an Mehrfachliniensystemen, wobei man natürlich am besten die Linien in der Reihenfolge ihrer Intensitäten aneinander anschließt. Bei Linien im nichtsichtbaren Spektralbereich erhält man aus einer Aufnahme schon einen ungefähren Anhaltspunkt über das Intensitätsverhältnis, so daß man auch hier mit wenigen Aufnahmen bei verschiedenen D'-Stellungen die richtige Plättchenstellung interpolieren kann.

Der größte Vorteil dieser Methode ist die völlige Unabhängigkeit von allen Eigenheiten der photographischen Platte; diese dient lediglich als Anzeige-, nicht mehr aber als Meßinstrument. Dies ist besonders günstig, weil kein Wert auf gleiche Belichtungszeiten oder auf gleiche Intensitäten bei verschiedenen Aufnahmen gelegt zu werden braucht. So ist sie also auch für unruhig brennende und leicht abreißende Bogenentladungen mit derselben Sicherheit anwendbar wie für konstant brennende Spektrallampen. Änderungen eines einmal bestimmten Intensitätsverhältnisses, etwa durch Variation der Entladungsbedingungen, sind besonders einfach und schnell ausführbar, auch wenn die Aufnahmen nicht schnell hintereinander oder auf derselben Platte gemacht werden können. Voraus-

setzung ist einzig und allein eine gleichmäßige Spaltbreite und so nahe age der zu vergleichenden Linien, daß die Empfindlichkeit der Platte als gleich angesehen werden kann. Aber auch die erste Bedingung, die gleiche Spaltbreite, kann ziemlich stark verletzt sein, weil man bei der photometrischen Vergleichung die ganze Länge der Spektrallinie durchmessen kann; so macht besonders ein keilförmiger Spalt keinerlei Schwierigkeiten. Die Ermittlung des wahren Intensitätsverhältnisses ergibt sich aus der Theorie (Teil III), sie ist eindeutig gegeben durch den Drehwinkel.

Die Methode wurde praktisch erprobt bei Bestimmung des Intensitätsverhältnisses an Na $D_1 : D_2$. Das Ergebnis von Woods Messungen[1]) konnte nicht bestätigt werden. Auch in sehr verdünnten Flammen ergab sich sehr angenähert $D_1 : D_2 = 1:2$. Die Prüfung der Selbstumkehr verschiedenartiger Flammen gestaltete sich sehr einfach. Diese Ergebnisse werden in anderem Zusammenhang bei Beschreibung der Versuche[2]), für welche die Messungen ausgeführt wurden, veröffentlicht werden. Andere Untersuchungen mußten leider aus äußeren Gründen einstweilen abgebrochen werden.

Doch ist beabsichtigt, die Methode zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten magnetisch aufgespaltener Linien zu verwenden. Bemerkt sei, daß die Methode natürlich auch brauchbar ist zur Messung der Änderung des Intensitätsverhältnisses weit auseinander liegender Spektrallinien, z. B. bei der Variation der Entladungsbedingungen. Ferner zur Ermittlung des Schwärzungsgesetzes photographischer Platten (siehe Teil III).

III. Die Theorie der Methode. Die aufeinander senkrecht stehenden Achsen eines doppelbrechenden Plättchens bilden mit der Schwingungsrichtung des durch das erste Nicol linear polarisierten, parallelen[3]) auffallenden Lichtes der Amplitude A den Winkel ϱ. r_e und r_0 sei das Reflexionsvermögen der Platte bei senkrechter Inzidenz für die beiden Komponenten X und Y des ordentlichen und außerordentlichen Strahles; die durch die Reflexion geschwächten Amplituden der beiden Strahlen sind nach dem Austritt aus dem Plättchen

$$\left.\begin{aligned} X &= (1 - r_e)\, A \sin \varrho, \\ Y &= (1 - r_0)\, A \cos \varrho. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

[1]) R. W. Wood, Physik. ZS. **15**, 382, 1914.
[2]) Magneto-optische Versuche von Herrn W. Schütz.
[3]) Für nicht paralleles Licht siehe weiter unten.

Infolge der Phasenverschiebung Δ des ordentlichen gegen den außerordentlichen Strahl gilt für die austretende Ellipse

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\varphi &= \frac{2XY}{X^2 - Y^2}\cos\Delta, \\ \operatorname{tg} 2\psi &= \frac{\alpha}{\beta}, \\ \sin 2\psi &= \frac{2XY}{X^2 + Y^2}\sin\Delta. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Hierin bedeuten: φ den Winkel der großen Achse α der Schwingungsellipse gegen den außerordentlichen Strahl, $\frac{\alpha}{\beta}$ das Achsenverhältnis der Ellipse und Δ die Phasenverschiebung.

Die durch das zweite Nicol, den zum Polarisator gekreuzten Analysator hindurchgehende Intensität J_ϱ ist dann

$$J_\varrho = \alpha^2\cos^2(\varrho - \varphi) + \beta^2\sin^2(\varrho - \varphi), \tag{3}$$

wenn der Analysator senkrecht zum Strahlengang stehende ebene Endflächen hat[1]). Die strenge Durchführung der Rechnung liefert unter Einführung der Abkürzungen

$$\frac{1 - r_0}{1 - r_e} = \frac{R_0}{R_e} = \gamma; \quad \frac{\gamma}{1 + \gamma^2} = \Gamma, \tag{4}$$

$$J_\varrho = \frac{1}{2}R_e^2 A^2(1 + \gamma^2)\sin^2 2\varrho \cdot \left\{\frac{1}{2} - \Gamma\cos\Delta\right\}. \tag{5}$$

oder für das allein in Betracht kommende Intensitätsverhältnis des unter dem Winkel ϱ hindurchgehenden Lichtes gegen das mit maximaler Intensität unter $\varrho = 45^0$ austretende Licht

$$\frac{J_\varrho}{J_{45^0}} = \frac{\sin^2 2\varrho \cdot \left\{\frac{1}{2} - \Gamma\cos\Delta\right\}}{\frac{1}{2} - \Gamma\cos\Delta} = \sin^2 2\varrho. \tag{A}$$

Das heißt, das Intensitätsverhältnis ist unabhängig von Reflexionsverlust und Phasenverschiebung, abhängig nur vom Winkel ϱ zwischen Plättchenachse und Schwingungsrichtung des Lichtes.

---

[1]) Bei Intensitätsschwächungen mit zwei Nicols, welche nicht gerade Endflächen (Glan-Thomson) haben, muß die Variation des Reflexionsvermögens mit der Änderung der Einfallsebene des vom Polarisator kommenden linear polarisierten Lichtes an den schräg geschnittenen Analysatorflächen berücksichtigt werden. Ein Hinweis auf diese bis zu 1 Proz. betragende Korrektion konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

Diese Beziehung A ist praktisch verwendbar für eine durchaus einfache Methode zur Bestimmung des Schwärzungsgesetzes einer photographischen Platte.

Die im Teil I und II beschriebene photometrische Methode wird formelmäßig folgendermaßen beschrieben. Es seien J_{λ_1} und J_{λ_2} die zu vergleichenden Intensitäten, $J_{\lambda_1} > J_{\lambda_2}$. Die oben verlangte Bedingung der Gleichheit der geschwächten stärkeren mit der ungeschwächten schwächeren Intensität ist

$$J_{45|\lambda_2} = J_{\varrho|\lambda_1}.$$

Durch Umformung von Gleichung (5) ergibt sich unter Vernachlässigung der Quadrate von r_e und r_0

$$J_\varrho = A^2(1 - r_e - r_0)\sin^2 2\varrho \cdot \sin^2 \frac{\Delta}{2}, \tag{6}$$

also, wenn Δ_1 und Δ_2 die Phasenverschiebungen für λ_1 und λ_2 bezeichnen,

$$\frac{J_{\lambda_2}}{J_{\lambda_1}} = \sin^2 2\varrho \cdot \frac{\sin^2 \frac{\Delta_1}{2}}{\sin^2 \frac{\Delta_2}{2}}. \tag{B}$$

(B) ist die Grundgleichung für die photometrische Methode.

Die Lichtstärke der Anordnung wird maximal für $\cos \Delta = -1$. Da Δ von der Wellenlänge abhängig ist, muß die Dicke des Plättchens so gewählt werden, daß — praktisch gesprochen — die Abstände der Müllerschen Streifen im Spektrum sehr groß gegen die Abstände zwischen den zu vergleichenden Linien sind. Zur Erreichung großer Lichtstärke darf im untersuchten Spektralgebiet kein dunkler Streifen liegen. Ein Glimmerplättchen (eine unserer Anordnungen) von 60 μ Dicke, wie natürlich gespalten nach kleinster Doppelbrechung (n_D 1,600 und 1,594), hat im sichtbaren Spektralbereich keine Müllerschen Streifen. Die Phasenverschiebung für die D-Linien ist rund

$$\frac{\Delta}{2} = \pi \frac{d}{\lambda} \delta n = \sim 0{,}4\,\pi,$$

$$\sin^2 \frac{\Delta}{2} = \sin^2 72^0 = \sim 0{,}9,$$

praktisch gleich für λ_1 und λ_2 (D_1 und D_2) bei fast maximaler Intensität.

Es ist noch ein Wort zu sagen über den nicht senkrechten Einfall der Strahlung in das doppelbrechende Plättchen. Wie man sich leicht überzeugen kann, hat selbst eine Neigung von 10° gegen die Einfallsnormale praktisch noch keinen Einfluß auf das Resultat.

Verwendet man statt Glimmer Quarzplättchen, welche parallel zur optischen Achse geschnitten sind, so kann deren Dicke wesentlich größer sein. Man wird Photometrierungen in sehr weitem Bereich ausführen können, wenn man zwei oder drei Plättchen verschiedener, abgestufter Dicke zur Verfügung hat.

Glimmer- oder Quarzplättchen, in der angegebenen Weise (Fig. 2a) geschnitten, werden in sehr guter Ausführung von der Firma Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. Höhe geliefert, der wir auch an dieser Stelle unseren Dank für ihre bereitwillige Unterstützung der Versuche aussprechen möchten.

Frankfurt a. M., Physikal. Institut, Dezember 1923.

Über das optische Verhalten von Metalloberflächen.

Von **H. Schulz** und **H. Hanemann** in Berlin-Lichterfelde.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 11. Januar 1924.)

Es gibt nur wenige Meßverfahren in der Physik, die einen so hohen Grad von Zuverlässigkeit und Genauigkeit aufweisen wie die Ermittlung der Brechungszahl nicht absorbierender Körper, und eine weitere Steigerung der Genauigkeit wird hauptsächlich durch bislang unvermeidliche Verunreinigungen und Inhomogenitäten gehindert, nicht aber durch die Empfindlichkeit der Meßverfahren selbst. Man kann daher die Brechungszahl nicht absorbierender Körper unmittelbar zur Bestimmung des Reinheitsgrades oder der Konzentration benutzen. Die Bestimmung der optischen Konstanten absorbierender Körper, vor allem der Metalle, leidet darunter, daß Einflüsse, welche von der chemischen Zusammensetzung vollkommen unabhängig sind, in erheblichem Maße auf die Meßresultate wirken, deren Deutung also erschweren und zu stark abweichenden Angaben für die Konstantenwerte führen, selbst in Fällen, wo die chemische Natur des Körpers ebenso einwandfrei definiert werden kann wie der physikalische Zustand.

Wie bereits verschiedentlich betont worden ist, kann man die aus den Maxwellschen Gleichungen abgeleiteten Reflexionsformeln als streng gültig betrachten. Wenn trotzdem, selbst bei reinen Metallen, Unterschiede von mehr als 10 Proz. sich vorfinden, so müssen als Ursache dieser Abweichungen chemische oder mechanische Veränderungen der Oberfläche angenommen werden, die entweder durch den Polierprozeß bedingt sind oder aber nachträglich durch Einwirkung der Atmosphäre entstehen. Ob dabei eine vollkommene Änderung der oberen Molekülschichten (Oxydation usw.) stattfindet oder ob nur eine Anlagerung einer Gasschicht größerer Dichte anzunehmen ist, ist für die grundsätzliche Wirkung ohne Belang.

Diese von Drude eingehend geprüften Hypothesen, betreffend Oberflächenschichten, können jedoch noch nicht als Theorie angesprochen werden, da ein bündiger Beweis für die Zulässigkeit der einzelnen Annahmen noch nicht erbracht ist. Die Mannigfaltigkeit der möglichen Voraussetzungen über Dicke, Struktur und optische Eigenschaft der Schicht läßt eine Anpassung an die verschiedenartigsten Beobachtungsergebnisse zu, und weitere Modifikationen ergeben sich, wenn noch die durch Kratzer und ähnliche mechanische

Veränderungen der Oberfläche hervorgerufenen Änderungen des Schwingungszustandes berücksichtigt werden, wobei betont sein mag, daß deren Einfluß infolge der mathematisch nur schwer darstellbaren Bedingungen rein theoretisch nicht ohne weiteres abzuschätzen ist.

An anderer Stelle[1]) haben wir bereits hervorgehoben, daß auch „Verteilungsanisotropien" eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen können, da auch Kristalle des regulären Systems als anisotrop bezüglich ihrer elastischen Eigenschaften betrachtet werden müssen[2]). Überdies ist sogar eine optische Anisotropie regulärer Kristalle nach den Beobachtungen von H. A. Lorentz[3]) an Steinsalz nicht von vornherein als ausgeschlossen zu betrachten, und Drude[4]) glaubt, bei elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer, welches sonst allgemein als regulär betrachtet wird, optische Einachsigkeit festgestellt zu haben.

Es dürfte daher von Interesse sein festzustellen, welche Abweichungen von dem nach den Reflexionsformeln zu erwartenden Verhalten einer idealen homogenen Metallfläche durch die Struktureigentümlichkeiten bedingt sein können. Hierfür sollen die folgenden Annahmen gemacht werden, die aus dem mikroskopisch zu beobachtenden Gefügebild der Metalle und Legierungen abgeleitet werden können:

1. Jedem einzelnen Gefügeelement sind je nach der Orientierung der optischen Achsen zur Oberfläche besondere Werte der optischen Konstanten ν und $\varkappa$ zuzuschreiben, wobei die Abweichungen von den Mittelwerten ν_m und $\varkappa_m$ für ein größeres Gebiet als klein angenommen werden können.

2. Die Anisotropie jedes Elementes ist bei regulären Metallen als so klein zu betrachten, daß unter Zugrundelegung der seiner Orientierung entsprechenden optischen Konstanten die für isotrope absorbierende Körper geltenden Reflexionsformeln noch anwendbar sind.

3. Die Abmessungen der einzelnen Gefügeelemente sollen gegenüber der Wellenlänge des Lichtes groß sein, gegenüber der für die Beobachtung in Betracht kommenden Gesamtfläche jedoch klein. In diesem Falle kann der Einfluß der Beugung vernachlässigt werden.

4. Für die Verteilung der Gefügeelemente wird vorausgesetzt, daß jedem Bereich $\Delta\nu\,\Delta\varkappa$ innerhalb des Gesamtbereiches $\nu_n - \nu_0$, $\varkappa_n - \varkappa_0$ die Oberfläche Δf zugeordnet ist, daß also die Beziehung

$$\Delta f = \Phi . \Delta\nu\,\Delta\varkappa \qquad (1)$$

---

[1]) H. Schulz und H. Hanemann, ZS. f. Phys. **16**, 200—202, 1923.
[2]) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Leipzig und Berlin 1910), S. 741 ff.
[3]) H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam **24**, 333—339, 1922.
[4]) P. Drude, Wied. Ann. **39**, 481—554, 1890.

besteht, wo Φ die Verteilungsfunktion darstellt. Andere Verteilungsgesetze, als etwa das Wahrscheinlichkeitsgesetz, würden wohl eine zahlenmäßige, nicht aber eine grundsätzliche Änderung des Einflusses bewirken.

Bei der bisher fast ausschließlich angewendeten Beobachtungsmethode wird ein paralleles Strahlenbündel von endlichem Querschnitt auf die zu untersuchende Fläche geworfen und dieses Strahlenbündel durch das Objektiv eines Beobachtungsfernrohres konvergent gemacht. Es werden also in der Brennebene die einzelnen Elementarbündel zur Interferenz gelangen, und die Gesamtwirkung der Fläche wird sich aus derjenigen berechnen lassen, welche von den einzelnen Gefügeelementen auf die zugehörigen Elementarbündel ausgeübt wird. Der Einfachheit halber habe das einfallende linear polarisierte Bündel das Azimut 45°. Die einzelnen Teilbündel, deren Reflexionskoeffizienten $s_{\lambda\mu}$ und $p_{\lambda\mu}$, deren absolute Phasendifferenzen $\sigma_{\lambda\mu}$ und $\pi_{\lambda\mu}$ sein mögen, ergeben in der Brennebene des Fernrohrobjektivs eine Schwingung mit den Komponenten S und P, während die absoluten Phasendifferenzen der resultierenden Schwingung gegenüber der einfallenden durch Ξ und Π dargestellt werden sollen.

Bei diesen Voraussetzungen ist die Intensität aller oben angenommenen Elementarbündel und auch die ihrer Komponenten gleich. Stellt man nun noch die den einzelnen Elementen entsprechenden optischen Konstanten in der Form

$$\left.\begin{aligned} \nu_{+\lambda} &= \nu_m + \frac{\lambda}{2n}(\nu_n - \nu_0) = \nu_m + \frac{\lambda}{2n}\varepsilon, \\ \varkappa_{\pm\mu} &= \varkappa_m \pm \frac{\mu}{2n}(\nu_n - \nu_0) = \varkappa_m + \frac{\mu}{2n}\eta \end{aligned}\right| \tag{2}$$

dar, so ergibt sich für die reflektierte Schwingung

$$\left.\begin{aligned} S^2 &= \frac{1}{4n^2}\left(\left|\sum_{\lambda=-n}^{+n}\sum_{\mu=-}^{+n} \Phi_{\lambda\mu} s_{\lambda\mu}\cos\sigma_{\lambda\mu}\right|^2 + \left|\sum\sum \Phi_{\lambda\mu} s_{\lambda\mu}\sin\sigma_{\lambda\mu}\right|^2\right), \\ P^2 &= \frac{1}{4n^2}\left(\left|\sum\sum \Phi_{\lambda\mu} p_{\lambda\mu}\cos\pi_{\lambda\mu}\right|^2 + \left|\sum\sum \Phi_{\lambda\mu} p_{\lambda\mu}\sin\pi_{\lambda\mu}\right|^2\right), \\ \operatorname{tg}\Xi &= \frac{\sum\sum \Phi_{\lambda\mu} s_{\lambda\mu}\sin\sigma_{\lambda\mu}}{\sum\sum \Phi_{\lambda\mu} s_{\lambda\mu}\cos\sigma_{\lambda\mu}}, \\ \operatorname{tg}\Pi &= \frac{\sum\sum \Phi_{\lambda\mu} p_{\lambda\mu}\sin\pi_{\lambda\mu}}{\sum\sum \Phi_{\lambda\mu} p_{\lambda\mu}\cos\pi_{\lambda\mu}}. \end{aligned}\right| \tag{3}$$

Die Bestimmungsstücke der einzelnen Teilbündel s, p, σ, π lassen sich nach Potenzen von ε und η entwickeln, da diese nach den Annahmen 1 und 2 als klein gegen ν_m und $\varkappa_m$ zu betrachten sind, und das Gleichungssystem (3) nimmt daher die Form an:

$$\left.\begin{aligned} S &= s_{mm}\{1 + \varepsilon F_s + \eta G_s\}, \\ P &= p_{mm}\{1 + \varepsilon F_p + \eta G_p\}, \\ \operatorname{tg} \Xi &= \operatorname{tg} \sigma_{mm}\{1 + \varepsilon F_\sigma + \eta G_\sigma\}, \\ \operatorname{tg} \Pi &= \operatorname{tg} \pi_{mm}\{1 + \varepsilon F_\pi + \eta G_\pi\}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die Indizes deuten an, daß die Größen s_{mm} und p_{mm} sowie σ_{mm} und π_{mm} für die Mittelwerte der optischen Konstanten gemäß den Reflexionsformeln für ideale Oberflächen zu wählen sind. Die Funktionen F und G sind von den Mittelwerten der optischen Konstanten und dem Einfallswinkel φ abhängig, und die ihnen zugefügten Indizes sollen die verschiedenen Funktionen nach ihrer Zugehörigkeit zu den betreffenden Bestimmungswerten der reflektierten Welle bezeichnen. Durch eine einfache Umformung ergeben diese Gleichungen die experimentell unmittelbar erhältlichen Werte für relative Phasendifferenz der Hauptkomponenten und wieder hergestelltes Azimut. Die so erhaltenen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= \operatorname{tg} \delta_m\{1 + \varepsilon F_\delta + \eta G_\delta\}, \\ \cos 2\psi &= \cos 2\psi_m\{1 + \varepsilon F_\psi + \eta G_\psi\} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

zeigen deutlich, daß die Änderungen, die durch die Struktur der Oberfläche gegenüber einer idealen homogenen Schicht hervorgerufen werden, den entsprechenden Werten für die ideale Schicht proportional sind. Die Bedeutung der Indizes ist entsprechend denen des Gleichungssystems (4). Eine weitere kleine Umformung, bei der im Korrektionsglied die Abweichungen der Phasendifferenz und des Azimuts von den idealen Werten vernachlässigt sind, ergibt endlich

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg}(\delta - \delta_m) &= \frac{\sin 2\delta_m}{2}(\varepsilon F_\delta + \eta G_\delta), \\ \sin(\psi_m - \psi) &= \frac{\operatorname{ctg} 2\psi_0}{2}(\varepsilon F_\psi + \eta G_\psi). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Danach erhält man also bei einer durch die Annahmen 1 bis 4 definierten inhomogenen reflektierenden Fläche für die Abweichungen gegenüber dem Idealfall ähnliche Funktionen und damit auch eine ähnliche Abhängigkeit vom Einfallswinkel, wie sie von Drude für den Einfluß etwaiger Oberflächenschichten angegeben worden sind. Doch enthalten diese Ausdrücke zwei Parameter von wesentlich anderer Bedeutung. Bemerkenswert scheint noch die aus den Gleichungen (6) zu entnehmende, auch bei den Drudeschen Formeln vorkommende

entgegengesetzte Wirkung der Korrektionen auf δ und ψ. Wenn auch die Ausdrücke (6) in der allgemeinen Form über die Größe des Einflusses der Verteilungsanisotropie keinen Aufschluß zu geben vermögen, so geht doch aus ihnen hervor, daß die beobachteten Abweichungen ebensowohl durch die allen Metallen gemeinsamen Struktureigenschaften erklärt werden können, wie durch die Drudesche Annahme des Vorhandenseins von Oberflächenschichten, deren optisches Verhalten nicht unmittelbar durch dasjenige der untersuchten Metalle gegeben ist.

Die bisher zur Begründung des Vorhandenseins der Oberflächenschichten benutzten Beobachtungen können, soweit bisher ersichtlich, ebensowohl zur Stütze der neuen Anschauungen dienen. Es ist klar, daß bei natürlichen frischen Spaltungsflächen eine Abweichung vom idealen Verhalten nicht auftreten kann, weil sämtliche Teile der Oberfläche infolge der gleichmäßigen Orientierung, ohne welche eine Spaltung unmöglich ist, die gleichen optischen Konstanten aufweisen müssen. Andererseits müßte bei erheblichen Strukturunterschieden auch eine erhebliche Differenz der zugehörigen, aus Haupteinfallswinkel und Hauptazimut berechneten Konstanten sich ergeben. Nun ist aber bei der Untersuchung von zerstäubtem Platin einerseits und massiven Stücken andererseits tatsächlich eine erhebliche Differenz der Brechungswerte gefunden worden, die weder durch Versuchsfehler noch durch die Wirkung von Oberflächenschichten allein eine genügende Erklärung finden könnte, zumal Platin als Edelmetall wahrscheinlich durch chemische Einflüsse in beiden Fällen nur geringfügig verändert sein dürfte. Freilich können bei dem zerstäubten Platin Gaseinschlüsse und adherierende Gasschichten vorhanden sein. Ob aber diese die großen Differenzen bedingen können, erscheint uns, wie bereits erwähnt, fraglich. Es soll auch keineswegs die Einwirkung der Oberflächenschichten bestritten werden. Vielmehr ist im allgemeinsten Falle das gleichzeitige Vorhandensein beider Ursachen als wahrscheinlich anzunehmen. Noch eine weitere Bestätigung läßt sich aus Drudes Beobachtungen entnehmen, wenn diese in anderem Sinne als bisher gedeutet werden. Nach Drude läßt sich besonders bei weichen Metallen (Zink, Blei, Wismut) mit dem Polierstahl eine oberflächenfreie, spiegelnde Fläche herstellen. Obwohl diese Anschauung als sehr wahrscheinlich zu betrachten ist, ist auch eine andere Deutung möglich. Durch die Druckwirkung findet eine Zertrümmerung der an der Oberfläche liegenden Kristallaggregate statt und damit eine Verminderung der Korngröße und der Verteilungsanisotropie. Bei Bearbeitung mit dem Polierstahl wird also die Oberfläche nahezu strukturlos werden

und die ursprünglich durch das Gefüge bedingten Abweichungen vom Idealzustand werden beseitigt werden. Ein abschließendes Urteil über die Zulässigkeit und Verwendbarkeit der obigen Annahmen ist auf Grund des vorliegenden Materials noch nicht möglich. Es ist aber zu erwarten, daß der Einfluß der Verteilungsanisotropie isoliert werden kann, wenn Legierungen gleicher Zusammensetzung und verschiedener Korngröße untersucht werden. Der Einfluß der Politur und der durch die Politur bedingten Oberflächenschichten muß stets der gleiche sein, wenn die zu untersuchenden Stücke gleichzeitig und in gleicher Weise poliert werden.

Optische Anstalt C. P. Goerz.
Metallograph. Laboratorium d. Techn. Hochschule Charlottenburg.

Das Bogenspektrum des Chroms.

Von **Hilde Gieseler** in Potsdam.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1924.)

Das Bogenspektrum des Chroms ist in letzter Zeit mehrfach bearbeitet worden. Catalan erwähnt in seiner Arbeit über Mangan [1]) einige charakteristische Gruppen des Chroms. Mir selbst [2]) gelang es auf Grund der Zeemaneffekte einige Chromlinien einzuordnen und die Struktur der Multipletts auf die inneren Quantenzahlen zurückzuführen. Dann veröffentlichte Kiess [3]) eine Notiz über einige Grundgruppen des Chrombogens. In einer weiteren Arbeit von Catalan [4]) erschien eine Zusammenstellung der bereits bekannten Gruppen und der Versuch zur Berechnung von Termwerten. Er konnte den Normalzustand des Chroms angeben und damit die Ionisierungsspannung berechnen. Die Größe der Termwerte berechnet er schätzungsweise mit Hilfe der Rydberg-Tabellen aus zwei Gliedern der Hauptserie. Ich habe mich zu der gleichen Zeit mit der Analysierung des Chromspektrums beschäftigt und bin im großen und ganzen zu den gleichen Resultaten gekommen wie Catalan. Es ist mir aber gelungen von einzelnen Serien mehrere Glieder zu bekommen, damit wird eine genauere Berechnung der Terme gewährleistet. Außerdem habe ich die Zeemaneffekte einiger Gruppen gemessen. Bei dem allgemeinen Interesse, das den Spektren der Schwermetalle jetzt entgegengebracht wird, erscheint es mir nicht unangebracht, meine Beobachtungen, trotzdem die Catalansche Arbeit vorliegt, zu veröffentlichen. Was die Terminologie anbetrifft, so möchte ich noch bemerken, daß ich die Bezeichnungen für die *s*-, *p*-, *d*- usw. Terme verwende, wie sie von Landé [5]) vorgeschlagen und von Paschen [6]) bereits benutzt sind. Die meisten Zeemaneffekte der Multipletts des Quintettsystems,

---

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **223**, 147 ff., 1922.
[2]) Ann. d. Phys. **69**, 147, 1922.
[3]) Science **56**, 1922, Nr. 1458.
[4]) An. de l. Sociedad Espanola de Fisica y Quimica **21**, 84, 1923.
[5]) ZS. f. Phys. **15**, 189 ff., 1923, Heft 8.
[6]) Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923.

d. h. der Terme mit der Rumpfquantenzahl 5 (nach Landé) wurden schon in einer früheren Arbeit [1]) veröffentlicht; dort war die Bezeichnung der Terme aber eine andere. Ich stelle deshalb die beiden Bezeichnungen des leichteren Überblicks halber einander gegenüber:

$$\begin{array}{ccccc} & & n^5_{12} & & \\ & n^5_{21} & n^5_{22} & n^5_{23} & \\ n^5_{30} & n^5_{31} & n^5_{32} & n^5_{33} & n^5_{34} \\ & n^5_{41} & n^5_{42} & n^5_{43} & n^5_{44} \quad n^5_{45} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & & P & & & \\ & & m\,d_1^{II} & m\,d_2^{II} & m\,d_3^{II} & (m\,s) & \\ m\,p_0 & m\,p_1 & m\,p_2 & m\,p_3 & m\,p_4 & & \\ & & m\,d_1^{I} & m\,d_2^{I} & m\,d_3^{I} & m\,d_4^{I} & m\,d_5^{I} \end{array}$$

Das allgemeine Symbol für die Glieder der linken Gruppe ist hierbei $n^r_{k,j}$; wobei k, j und r die Bedeutung der Hauptquantenzahl, der inneren Quantenzahl und der Rumpfquantenzahl haben.

Wie schon Catalan erwähnt, ist die Grundbahn des Chromatoms eine s-Bahn, im Falle des Chroms eine $4s$-Bahn. Der Term, der dieser s-Bahn entspricht, hat die Größe 54541,26 und gehört dem Septettsystem an, d. h. den Termen mit der Rumpfquantenzahl 7. Die Serien des Septettsystems sind schon von Catalan veröffentlicht. Ich gebe deshalb nur die Terme an und die beiden um den konstanten Betrag $\Delta\nu = 4436{,}16$ verschobenen II. N.-S., weil sie ein weiteres Glied enthalten. Die Termbezeichnungen von Catalan sind in Klammern dazugesetzt.

s-Terme	p-Terme	
$4^7_{13}(1\,s) = 54\,541{,}26$	$4^7_{24}(2\,p_1) = 31\,043{,}24$	$4^{7a}_{24}(2\,p^b_1) = 26\,607{,}08$
$5^7_{13}(2\,s) = 17\,646{,}90$	$4^7_{23}(2\,p_2) = 31\,155{,}67$	$4^{7a}_{23}(2\,p^b_2) = 26\,722{,}89$
$6^7_{13} = 8\,899{,}22$	$4^7_{22}(2\,p_3) = 31\,237{,}09$	$4^{7a}_{22}(2\,p^b_3) = 26\,813{,}50$

d-Terme	
$4^7_{35}(3\,d_1) = 12\,281{,}33$	$5^7_{35}(4\,d_1) = 6833{,}04$
$4^7_{34}(3\,d_2) = 12\,281{,}08$	$5^7_{34}(4\,d_2) = 6837{,}49$
$4^7_{33}(3\,d_3) = 12\,286{,}27$	$5^7_{33}(4\,d_3) = 6840{,}31$
$4^7_{32}(3\,d_4) = 12\,287{,}94$	$5^7_{32}(4\,d_4) = 6842{,}21$
$4^7_{31}(3\,d_5) = 12\,289{,}12$	$5^7_{31}(4\,d_5) = 6843{,}51$

[1]) Siehe oben.

II. N.-S. $(4^7_{2j} - n^7_{13})$.
$j = 4, 3, 2$

$4^7_{24} = 31\,043{,}24$; $4^7_{23} = 31\,155{,}67$; $4^7_{22} = 31\,237{,}09$.

$\lambda(R\,\mathring{A})^{1)}_{Luft}$	Int.	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n^7_{13}
— 4254,503	50 R	24 498,01	112,43	
— 4274,963	50 R	23 385,58	81,42	54 541,25
— 4289,89	30 R	23 304,16		
7462,62	10	13 396,44	112,47	
7400,49	10	13 508,89	81,33	17 646,82
7356,20	10	13 590,25		
4514,670	5	22 143,93	112,51	
4491,847	4	22 256,44	81,14	8 899,82
4475,526	4	22 337,58		

$4^{7a}_{24} = 26\,607{,}08$; $4^{7a}_{23} = 26\,722{,}09$; $4^{7a}_{22} = 26\,813{,}50$.

$\lambda(R\,\mathring{A})_{Luft}$	Int.	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n^7_{13}
— 3 578,836	30 R	27 934,24	115,04	
— 3 593,637	30 R	27 819,20	91,49	54 541,27
— 3 605,484	30 R	27 727,71		
11 158,03	9	8 959,69	115,142	
11 016,43	8	9 074,91	91,425	17 647,18
10 906,63	6	9 166,24		
5 645,674	0	17 707,86		8 899,22

Von dem letzten Triplett wurde nur die stärkste Linie beobachtet.

Die s^7-Terme folgen der Ritzschen Formel. Sie lassen sich mit folgenden Konstanten darstellen:

$N_{Cr} = 109\,735{,}95$; $s = 0{,}52\,965$; $\sigma = -2{,}0883 \cdot 10^{-6}$; $n^7_{12} = \dfrac{N_{Cr}}{[n + s^7 + \sigma^7(n\,s^7)]^2}$

n^7_{13}	4	5	6
beob. . . .	54 541,26	17 647,18	8899,28
ber.	54 538,5	17 646,7	8899,46
beob.-ber. .	+ 2,76	— 0,69	— 0,18

Über die p^7-Terme läßt sich nichts aussagen, da von der H.-S. weitere Glieder nicht bekannt sind. Die d^7-Terme scheinen ebenfalls der Ritzschen Formel zu folgen. Eine Berechnung der Konstanten habe ich nicht durchgeführt, weil ich von der I. N.-S. nur zwei Glieder habe.

---

[1]) Catalan gibt die Wellenlängen in $\lambda(7\,\mathring{A})$ an.

Die Zeemaneffekte der stärksten Glieder $4^7_{13} - 4^7_{2\,4,3,2}$ und $4^7_{13} - 4^{7a}_{2\,4,3,2}$ wurden auf Aufnahmen gemessen, die gemeinsam mit Dr. Back mit der großen Gitteraufstellung des Tübinger Instituts gemacht wurden. Ich gebe zunächst die beobachteten Werte von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{13}$ in Dezimalbrüchen an, darunter die berechneten und dann die Bruchteile von a. Die Werte wurden berechnet mit den g-Werten der Landéschen Tabelle [1]), wonach der g-Wert für den s-Term $= 2$ und für die p-Terme $^7/_3$; $^{23}/_{12}$; $^7/_4$ sind.

$4^7_{13} - 4^7_{24} = 4289{,}890$ [2]).

beob.	(0)	(1,572)	(3,157)	6,278	7,844	9,358	10,934	12,459
ber.	(0)	(1,564)	(3,128)	6,256	7,820	9,384	10,948	12,512
	(0)	($^1/_3$)	($^2/_3$)	$^4/_3$	$^5/_3$	$^6/_3$	$^7/_3$	$^8/_3$

$4^7_{13} - 4^7_{23} = 4274{,}963.$

beob. . .		(1,036)		8,203	9,994	
ber. . . .	(0,391)	(0,782)	(1,173)	8,211	10,166	
	($^1/_{12}$)	($^2/_{12}$)	($^3/_{12}$)	$^{21}/_{12}$	$^{26}/_{12}$	

$4^7_{13} - 4^7_{22} = 4254{,}503.$

beob.	(0)	(1,174)	(2,369)	(3,544)	4,702	5,885	7,058	8,208	9,363	10,524	
ber.	(0)	(1,173)	(2,346)	(3,519)	4,692	5,865	7,038	8,211	9,384	10,557	11,730
	(0)	($^1/_4$)	($^2/_4$)	($^3/_4$)	$^4/_4$	$^5/_4$	$^6/_4$	$^7/_4$	$^8/_4$	$^9/_4$	$^{10}/_4$

4274,963 wie auch 3593,637 sind zu wenig aufgespalten, so daß sie selbst in höheren Ordnungen nicht getrennt werden können.

$4^7_{13} - 4^{7a}_{24} = 3605{,}483.$

beob.	(0)	(1,580)	(3,131)	6,332	7,883	9,423	10,943	12,495
ber.	(0)	(1,564)	(3,128)	6,256	7,820	9,384	10,948	12,512
	(0)	($^1/_3$)	($^2/_3$)	$^4/_3$	$^5/_3$	$^6/_3$	$^7/_3$	$^8/_3$

$4^7_{13} - 4^{7a}_{23} = 3598{,}637.$

beob. . .		(0,988)		8,279	10,195
ber. . . .	(0,391)	(0,782)	(1,173)	8,211	10,166
	($^1/_{12}$)	($^2/_{12}$)	($^3/_{12}$)	$^{21}/_{12}$	$^{26}/_{12}$

$4^7_{13} - 4^{7a}_{22} = 3578{,}836.$

beob.	(0)	(1,175)	(2,350)	(3,535)	4,700	5,885	7,030	8,184	9,329	10,514	11,679
ber.	(0)	(1,173)	(2,346)	(3,519)	4,692	5,865	7,038	8,211	9,384	10,557	11,730
	(0)	($^1/_4$)	($^2/_4$)	($^3/_4$)	$^4/_4$	$^5/_4$	$^6/_4$	$^7/_4$	$^8/_4$	$^9/_4$	$^{10}/_4$

In bezug auf das Quintettsystem (Terme mit der Rumpfquantenzahl 5) kann ich etwas weiter über die Catalansche Arbeit hinausgehen wie bei dem Septettsystem. Die Tripletts und Multipletts, die er für dieses System angibt, sind zum größten Teil, nur mit

[1]) ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

[2]) Die parallelen Komponenten stehen in Klammern.

anderen Bezeichnungen, schon in meiner ersten Chromarbeit veröffentlicht. Das Quintettsystem zeigt mehrere gegeneinander verschobene p-Terme. Die Anzahl der p-Terme im Quintettsystem ist noch größer als im Septettsystem. Wir haben hier außer zwei gegeneinander verschobenen Serien noch zwei andere Triplett-p-Terme, die mit den s- und d-Termen Kombinationen bilden, also als p-Terme angesprochen werden müssen.

Ich gebe zunächst ein vollständiges Seriensystem an und später die dagegen verschobenen p-Terme. Die Bezeichnung von Catalan ist in Klammern dazugesetzt.

II. N.-S. $4^5_{2j} - n^5_{12}(2p^a - ms^a)$[1]).

$4^5_{23} = 27\,754{,}69$; $4^5_{22} = 27\,745{,}93$; $4^5_{21} = 27\,740{,}28$.

$\lambda\,(R\,\mathring{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	Int.	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n	n^5_{12}
— 5208,598	12	19 193,79			
— 5206,215	12	19 202,55	8,76 5,65	4	46 948,48
— 5204,692	12	19 208,20			
9010,30	6	11 095,37			
9017,45	5	11 086,58	8,80 5,64	5	16 659,18
9022,04	4	11 080,92			
5212,377	2	19 179,87			
5214,776	1	19 171,04	8,83 5,62	6	8 574,86
5216,301	0	19 165,42			
4436,653	1	22 533,31			
4438,347	0	22 524,70	8,61 5,63	7	5 221,27
4439,458	0	22 519,07			

H.-S.[2]). $4^5_{12} - n^5_{2j}(1s^a - mp^a)$.

$4^5_{12} = 46\,948{,}48$.

$\lambda\,(R\,\mathring{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	Int.	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n	n^5_{2j} $j = 3,2,1$
5208,598	12	19 193,79			27 754,69
5206,215	12	19 202,55	8,76 5,65	4	27 745,93
5204,692	12	19 208,20			27 740,28
3192,283	2 u	31 316,65		5	15 631,83
2710,563	2	36 882,00		6	10 066,48
2532,722	1	39 471,56		7	7 476,92

[1]) Catalan gibt von dieser Serie zwei Glieder an.

[2]) Diese H.-S. gebe ich hier mit Vorbehalt wieder. Ich werde später bei der Berechnung der Termkonstanten noch einiges darüber zu bemerken haben.

I. N.-S. $4^5_{2j} - n^5_{3j}$ $(d^a\,2\,p^a)$.
$j = 3,2,1$ $j = 4,3,2,1,0$

$4^5_{23} = 27\,754{,}69$; $4^5_{22} = 27\,745{,}93$; $4^5_{21} = 27\,740{,}28$.

Int.	$\lambda\,(R\,\mathring{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n	n_{3j} $j = 4,3,2,1,0$
12 − 5 409,995 18 479,27				4	46 233,96
			212,72		
10 − 5 348,519 18 692,26	10 5 345,998 18 700,47				46 446,68
			167,69		
7 − 5 300,932 18 860,03	10 5 298,28 18 868,28	10 5 296,873 18 873,91			46 614,37
			116,50		
	8 − 5 295,893 18 984,95	10 5 294,332 18 990,58			46 730,87
			60,00		
		8 − 5 247,741 19 050,59			46 790,87
1 5 296,841 18 877,58				5	8 877,11
			45,17		
3 5 308,610 18 832,18	2 5 310,948 18 828,88				8 922,28
			31,60		
1 5 317,524 18 800,60	0 5 319,988 18 791,91	1 5 321,442 18 786,75			8 953,88
			18,31		
	1 5 325,129 18 773,77	1 5 326,741 18 768,06			8 972,19

Da der d^5-Term außerordentlich groß ist — der größte d-Termwert unterscheidet sich von dem s-Term nur um $\Delta\nu = 157{,}5$ —, haben wir hier auch eine H.-S. zur I. N.-S.

H.-S. zur I. N.-S. $4^5_{3j} - n^5_{2j}$.
$j = 4,3,2,1,0$ $j = 3,2,1$

$4^5_{34} = 46\,233{,}96$; $4^5_{33} = 46\,446{,}68$; $4^5_{32} = 46\,614{,}37$; $4^5_{31} = 46\,730{,}87$; $4^5_{30} = 46\,790{,}87$.

Int.	$\lambda\,(R\,\mathring{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	ν_{Vac}		$\Delta\nu$	n	n_{2j}
10 5 409,995 18 479,27	10 5 348,519 18 692,26	10 5 300,932 18 860,02			4	27 754,49
				8,42		
	10 5 345,998 18 700,47	10 5 298,28 18 868,28	8 5 295,893 18 984,95			27 746,07
				5,74		
		10 5 296,873 18 873,91	10 5 294,332 18 990,58	8 5 247,741 19 050,59		27 740,33
2 3 266,68 30 602,65	2 3 244,267 30 814,93	2 u 3 226,657 30 982,56	0 u 3 214,616 31 099,07	ber. 31 159,20	5	15 631,67
1 2 764,10 36 167,67	1 2 747,95 36 380,17	ber. 36 547,97	ber. 36 664,47	ber. 36 724,47	6	10 066,40

B.-S. 4^5_{3j} $j = 4,3,2,1,0$ — n^5_{4j} $j = 5,4,3,2,1$ ($d^a f^a$ und $a^a f^b$).

$4^5_{34} = 46233{,}96$; $4^5_{33} = 46446{,}68$; $4^5_{32} = 46614{,}37$; $4^5_{31} = 46730{,}87$; $4^5_{30} = 46{,}790{,}87$.

Int.	$\lambda(R\bar{A})_{\text{Luft}}$	ν_{Vac}			$\Delta\nu$	n	n^5_{4j} $j = 5,4,3,2,1$
10							
4 351,946						4	23 262,10
22 971,86					174,01		
8	10						
4 385,146	4 344,672						23 436,11
22 798,06	23 010,35				141,03		
4	8	8					
4 412,421	4 371,448	4 429,618					23 577,14
22 657,04	22 869,43	23 037,12			106,65		
	5	8	5				
	4 391,923	4 359,795	4 337,718				23 683,79
	22 762,81	22 980,52	23 047,21		71,40		
		6	8	8			
		4 378,424	4 351,218	4 339,887			23 755,19
		22 859,07	22 975,72	23 035,75			
3							
3 021,679						5	13 149,21
38 084,75					168,85		
3	2						
3 037,161	3 017,691						13 318,04
32 916,07	33 128,49				138,74		
ber.	3	2					
	3 030,359	3 015,045					13 456,78
32 777,18	32 990,01	33 157,49			114,73		
	ber.	ber.	3				
			3 014,877				13 571,51
	32 875,17	33 042,86	33 159,36		64,98		
		2	2	2			
		3 031,463	3 020,826	3 015,308			13 636,49
		32 977,94	33 094,06	33 154,63			
2							
2 684,822						6	8 998,34
37 245,62					157,96		
1	3						
2 696,247	2 680,890						9 156,30
37 077,83	37 290,20				131,20		
1	3	3					
2 705,832	2 690,349	2 678,252					9 287,50
36,946,45	37 159,12	37 326,94			85,24		
	0 *u*	2	ber.				
	2 696,507	2 684,406					9 372,74
	37 074,26	37 241,31	37 358,13		67,64		
		ber.	2	0			
			2 680,834	2 676,543			9 440,38
		37 173,99	37 290,20	37 350,78			

Gegen die p-Terme dieses Systems, um den Betrag $\Delta\nu = 3037{,}03$ verschoben, finden sich noch andere p-Terme, die ich mit n^{5a}_{2j} bezeichne.

II. N.-S. $4^{5a}_{2j} - n^{5}_{12}\,(s^a p^e)$. $4^{5a}_{23} = 24\,717{,}86$; $4^{5a}_{22} = 24\,957{,}77$; $4^{5a}_{21} = 25\,121{,}52$.

$\lambda\,(R\overset{\circ}{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	Int.	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n	n^{5}_{12}
— 4497,025	7	22 230,62			
			239,93		
— 4546,218	8	21 990,69		4	46 948,48
			163,73		
— 4580,218	8	21 826,96			

H.-S. $4^{5}_{12} - n^{5a}_{2j}$ $(s^a p^e$ und $s^a p^d)$. $4^{5}_{12} = 46\,948{,}48$.
$j = 3,2,1$

$\lambda\,(R\overset{\circ}{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	Int.	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n	n^{5a}_{2j} $j = 3,2,1$
4497,025	7	22 230,62			24 717,86
			239,91		
4546,218	8	21 990,69		4	24 957,77
			163,73		
4580,218	8	21 826,96			25 121,52
2988,781	3	33 449,18			13 499,30
			60,64		
2994,182	2	33 388,54		5	13 559,94
			52,65		
2995,912	3	33 335,89			13 612,59
	ber.[1])	37 783,5			9 164,98
			15,50		
		37 767,92		6	9 180,56
			7,88		
		37 760,04			9 188,44

H.-S. zur I. N.-S. $4^{5}_{3j} - n^{5}_{2j}$ $(d^a p^e$ und $d^a p^d)$.
$j = 4,3,2,1,0$ $j = 3,2,1$

$4^{5}_{34} = 46\,233{,}96$; $4^{5}_{33} = 46\,446{,}68$; $4^{5}_{32} = 46\,614{,}37$; $4^{5}_{31} = 46\,730{,}87$; $4^{5}_{30} = 46\,790{,}87$.

Int.	$\lambda\,(R\overset{\circ}{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	ν_{Vac}			$\Delta\nu$	n	n^{5a}_{2j} $j = 3,2,1$
8	7	6					
4 646,351	4 600,929	4 665,631				4	24 717,79
21 516,34	21 728,79	21 896,50			240,14		
	9	8	8				
	4 652,339	4 616,303	4 591,57				24 957,93
	21 488,65	21 656,41	21 773,07				
					163,64		
		9	8	7			
		4 651,462	4 626,357	4 613,540			25 121,57
		21 492,72	21 609,33	21 669,36			
5	3	2					
3 053,987	3 034,303	3 018,918				5	13 499,40
32 734,73	32 947,08	33 114,99					
					60,65		
	2	4	4				
	3 029,886	3 024,468	3 013,838				13 560,05
	32 886,62	33 054,35	33 170,80				
		3	3	3	52,47		
		3 029,277	3 018,606	3 013,152			13 612,52
		33 001,77	33 118,39	33 178,39			
1	2	2					
2 696,830	2 681,481	2 669,480				6	9 164,53
37 069,85	37 282,04	37 449,54					
	1	3	2		16,04		
	2 682,621	2 670,615	2 662,313				9 180,57
	37 266,15	37 433,70	37 550,36				
		2	2	1	7,98		
		2 671,172	2 662,881	2 658,624			9 188,55
		37 425,82	37 542,32	37 602,44			

[1]) Berechnet mit Hilfe der p^a-Terme, die aus der H.-S. zur I. N.-S. gewonnen wurden.

Außer diesen verschobenen p-Termen gibt es noch zwei Triplett-p-Terme, die man gegen die obigen ebenfalls wieder als verschobene betrachten kann, nur sind diese Terme viel kleiner, und da ich zu wenig Glieder von den dahin gehörigen Serien habe, kann ich ihnen kein bestimmtes n zuordnen. Die Terme seien mit n^{5b}_{2j} bezeichnet.

II. N.-S. $(n^{5b}_{2j} - n^{5}_{12}(s^a p^e)$. $j = 3,2,1$

$n^{5b}_{23} = 10283{,}29$; $n^{5b}_{22} = 10355{,}85$; $n^{5b}_{21} = 10416{,}93$.

$\lambda(R\,\mathring{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	Int.	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n	n^{5a}_{12}
— 2726,595	5	36665,19	72,56	4	46948,48
— 2732,000	5	36592,63	61,08		
— 2736,570	4	36531,55			
— 15680,50	3	6375,44	72,582	5	16658,57
— 15861,60	3	6302,67			

H.-S. $4^{5}_{12} - n^{5b}_{2j}\ (s^a p^e)$. $j = 3,2,1$

$4_{12} = 46948{,}48$.

$\lambda(R\,\mathring{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	Int.	ν_{Vac}	$\Delta\nu$	n	n^{5b}_{2j}
2726,595	5	36665,19	72,56	—	10283,29
2732,000	5	36592,63	61,08		10355,85
2736,570	4	36531,55			10416,93

Die Größe der n^{5b}_{2j}-Terme läßt vermuten, daß ihnen $n = 5$ zuzuordnen ist und noch ein Term $n = 4$ vorhanden ist, etwa von der Größe 20700, wenn die Terme der Ritzschen Formel folgen. Dann müßte ein starkes Triplett $4^{5}_{12} - 4^{5b}_{2j}$ etwa bei $\nu = 26250$ liegen, das ich jedoch nicht gefunden habe. Dagegen habe ich in der Gegend ein Glied gefunden, welches man als $4^{5}_{3j} - 4^{5b}_{2j}$ ansehen könnte. Ich gebe das Glied hier an. Da ich aber damit nur zwei Glieder der Serie habe und außerdem die Zeemaneffekte nicht kenne, läßt sich keine Entscheidung treffen, ob das Glied tatsächlich hierhin gehört. Wenn das Glied zu Recht hier steht, würde die Verschiebung der n^{5a}_{2j}- und n^{5b}_{2j}-Terme $\Delta\nu = 4426{,}78$ betragen.

H.-S. zur 1. N.-S. $4^5_{3j} - n^{5\,b}_{2\,j}$ $(d^a p^e)$.
$j = 4,3,2,1,0$

$4^5_{34} = 46\,233{,}96$; $4^5_{33} = 46\,446{,}68$; $4^5_{32} = 46\,614{,}37$; $4^5_{31} = 46\,730{,}87$; $4^5_{30} = 46\,790{,}87$.

Int.	$\lambda(R\,\mathring{A})_{Luft}$	ν_{Vac}			$\Delta\nu$	n	n^{5b}_{2j}
3	2	5 [1])					
3 853,336	3 822,202	3 797,843				4	20 291,01
25 944,30	26 155,62	26 323,41					
					61,01		
	4	1	2				
	3 831,154	3 806,695	3 789,851				20 352,02
	26 094,53	26 262,16	26 378,89				
					55,54		
		3	5	4			
		3 814,744	3 797,843	3 788,999			20 407,56
		26 206,75	26,323,41	26 383,27			
8	3	1					
2 780,787	2 764,445	2 751,689					10 283,26
35 950,66	36 163,79	36 330,74					
					72,95		
	6	4	3 *u*				
	2 770,006	2 757,192	2 748,379				10 356,21
	36 090,53	36 258,28	36 374,48				
					66,72		
		3	3	3 *u*			
		2 761,85	2 752,960	2 748,379			10 416,93
		36 197,12	36 313,99	36 374,48			

Dann ist schließlich noch ein viertes Triplett von *p*-Termen im Quintettsystem vorhanden, von denen aber nur ein Termwert bekannt ist. Andere Termwerte und die Laufzahl ließen sich nicht bestimmen. Der Term ist mit n^{5c}_{2j} bezeichnet.

II. N.-S. u. H.-S. $4^5_{12} - n^{5c}_{2j}$.

$\lambda(R\,\mathring{A})$	Int.	ν	$\Delta\nu$	n	n^{5c}_{2j}
2544,816	3	39 283,93		—	7664,55
2539,074	2	39 372,87	88,94		7575,61
2535,365	2	39 427,48	54,58		7521,03

H.-S. zur 1. N.-S. $4^5_{3j} - n^5_{2j}$ $(a^a p^b)$.

Int.	$\lambda(R\,\mathring{A})_{Luft}$	ν_{Vac}			$\Delta\nu$	$n^5_{2\,j}$ $j = 3,2,1$
3	2	1				
2 591,938	2 577,748	2 566,638				7664,55
38 569,83	38 782,09	38 950,06				
					89,10	
	2	2	1			
	2 571,836	2 560,789	2 553,136			7575,61
	38 871,33	39 039,02	39 155,95			
					54,34	
		2	2	1		
		2 557,230	2 549,60	2 545,724		7521,03
		39 093,35	39 210,30	39 270,05		

[1]) Diese Linie mußte doppelt sein. Sie tritt aber selbst bei höherer Ordnung mit dem großen Konkavgitter nicht doppelt auf.

Außer diesen Gruppen hat das Quintettsystem noch die sogenannten 3/2 a-Gruppen, Kombinationen von d-Termen untereinander, die Gruppen selbst, die schon in der ersten Arbeit gegeben wurden, führe ich hier nicht an. Ich gebe nur die Terme.

n	$n_{3j}^{5\,I}$	$n_{3j}^{5\,II}$	$n_{3j}^{5\,III}$
5	20 726,42	12 760,65	11 634,38
4	20 870,89	12 987,61	11 894,52
3	21 000,50	13 154,15	12 104,02
2	21,118,72	13 253,65	12 249,99
1	21 204,16	13,318,09	12 324,36

Was nun die Berechnung der Termkonstanten anbetrifft, so folgt die n_{12}^5-Folge der Ritzschen Formel. Sie wird mit folgenden Konstanten dargestellt.

$$N_{Cr} = 109\,735{,}95$$
$$s^5 = 0{,}5882$$
$$\sigma^5 = -1{,}289 \cdot 10^{-6}$$

$$n_{12}^5 = \frac{N_{Cr}}{[n + s^5 + \sigma^5 (m s^5)]^2}.$$

Dabei ergaben sich folgende Abweichungen.

n	4	5	6	7
n_{12}^5 beob.	46 948,48	16 659,18	8574,85	5221,27
ber.	47 018,9	16 656,66	8575,71	5228,00
beob.-ber.	− 70,5	+ 2,52	− 0,86	− 6,62

Die n_{2j}^5-Folgen lassen sich nicht nach dem Gesetz von Ritz berechnen. Analog wie bei den von Paschen im Neon[1]) diskutierten Serien folgen sie der Ritzschen Formel erst nach Abzug einer gewissen Konstanten A. Die so reduzierten Terme folgen mit Ausnahme des ersten Gliedes der Ritzschen Formel gut. Das erste Glied weicht um einen Betrag ab, der in der Größenordnung der Verschiebungskonstanten A entspricht. Demnach ließ sich die H.-S., welche die Folge der n_{2j}^5-Terme mit dem Term n_{12}^5 bildet, auch diskutieren als zwei Serien mit verschiedenen Grenzen. Eine Serie würde die Grenze $n_{12}^5 = 46\,948{,}48$ haben. Zu ihr würde das erste Glied gehören. Das nächste würde dann etwa liegen bei $\nu = 34245{,}38$. Trotz guter Aufnahmen in diesem Gebiet ist es mir aber nicht gelungen, dieses Glied zu finden. Eine zweite Serie würde aus den übrigen Gliedern bestehen mit der Grenze $n_{12}^5 - A = 44\,019{,}48$. Sie müßte ein starkes Glied haben bei 16 256,68. Auch das läßt sich nicht auffinden. Ich habe deshalb diese Serie wie oben angegeben,

[1]) Ann. d. Phys. **63**, 20, 1920.

trotz der großen Anomalie des ersten Terms. Zu den Termen läßt sich noch bemerken, daß sie nach Sommerfeld verkehrte Terme sind.

$$n^5_{2j} - A = n^5_{2j\,\text{red.}}$$

n	4	5	6	7
$N_{Cr} = 109735{,}95$; $A = 2929$; $p^5_3 = 0{,}8978$; $\pi^5_3 = 3{,}252 \cdot 10^{-6}$.				
$n^5_{23\,\text{red.}}$ beob. . .	24 825,69	12 702,83	7137,48	4547,92
ber.	27 762,8	12 703,1	7137,51	4546,8
beob.-ber.	− 2937,11	− 0,27	− 0,03	+ 1,12
$p_2 = 0{,}8973$; $\pi_2 = 3{,}2856 \cdot 10^{-6}$.				
$n^5_{22\,\text{red.}}$ beob. . .	24 817 93	12 702,83	7137,48	4547,92
ber.	27 752,8	12 704,0	7138,6	4547,97
beob.-ber.	− 2 934,87	− 1,17	− 1,15	− 0,05
$p_1 = 0{,}8973$; $\pi_1 = 3{,}2896 \cdot 10^{-6}$.				
$n^5_{21\,\text{red.}}$ beob. . .	24 812,28	12 702,83	7137,48	4547,92
ber.	27 750,0	12 703,5	7138,45	4547,59
beob.-ber.	− 2 937,72	− 0,67	− 0,97	+ 0,33

Die n^{5a}_{2j}-Terme folgen ebenfalls erst nach Abzug einer Konstanten der Ritzschen Formel, jedoch zeigt das erste Glied keine Anomalie. Die Terme sind regelrechte Terme.

$$n^{5a}_{2j} - A = n^5_{2j\,\text{red.}}$$

n	4	5	6
$A = 3053{,}36$; $p^{5a}_3 = 0{,}2323$; $\pi^{5a}_3 = 8{,}454 \cdot 10^{-7}$.			
$n^5_{23\,\text{red.}}$ beob. . .	21 664,50	10 445,94	6111,62
ber.	21 664,30	10 446,20	6111,32
beob.-ber.	+ 0,20	− 0,26	+ 0,30
$A = 3033{,}26$; $p^{5a}_2 = 0{,}220\,41$; $\pi^{5a}_2 = 7{,}726 \cdot 10^{-7}$.			
$n^{5a}_{22\,\text{red.}}$ beob. . .	21 924,51	10 526,68	6147,30
ber.	21 922,1	10 527,8	6146,99
beob.-ber.	+ 2,41	− 1,12	+ 0,31
$A = 3001$; $p^{5a}_1 = 0{,}2052$; $\pi^{5a}_1 = 9{,}9698 \cdot 10^{-7}$.			
$n^{5a}_{21\,\text{red.}}$ beob. . .	22 120,52	10 611,59	6187,44
ber.	22 121,8	10 611,7	6187,40
beob.-ber.	− 1,28	− 0,11	− 0,04

Von den übrigen p-Termen und den d-Termen läßt sich keine Konstantenberechnung durchführen, da zu wenig Glieder vorhanden sind.

Die f-Terme sind, wie ja auch die d-Terme, von außerordentlicher Größe. Sie haben etwa die Größenordnung von p-Termen.

Sie folgen der Ritzschen Formel erst nach Abzug einer Konstanten A. Sie lassen sich mit folgenden Konstanten darstellen.

$$n^5_{4j} - A = n^5_{4j\,\text{red.}}$$

n	4	5	6
	$A = 2967$; $f_5 = 0{,}23986$; $\varphi_5 = 4{,}193 \cdot 10^{-6}$.		
$n^5_{45\,\text{red.}}$ beob. . .	20295,10	10182,21	6031,34
ber.	20301,2	10184,2	6032,26
beob.-ber.	− 6,10	− 1,99	− 0,92
	$A = 3110{,}5$; $f_4 = 0{,}23361$; $\varphi_4 = 4{,}426 \cdot 10^{-6}$.		
$n^5_{44\,\text{red.}}$ beob. . .	20325,61	10207,54	6045,8
ber.	20325,5	10207,6	6045,8
beob.-ber.	+ 0,11	− 0,06	0,0
	$A = 3231{,}54$; $f_3 = 0{,}22908$; $\varphi_3 = 4{,}587 \cdot 10^{-6}$.		
$n^5_{43\,\text{red.}}$ beob. . .	20345,60	10225,24	6055,96
ber.	20344,7	10225,0	6055,78
beob.-ber.	+ 0,9	+ 0,24	0,18
	$A = 3278$; $f_2 = 0{,}21031$; $\varphi_2 = 5{,}335 \cdot 10^{-6}$.		
$n^5_{42\,\text{red.}}$ beob. . .	20405,79	10293,51	6094,74
ber.	20402,5	10292,6	6095,9
beob.-ber.	+ 3,29	+ 0,91	− 1,16
	$A = 3347$; $f_1 = 0{,}21157$; $\varphi_1 = 5{,}258 \cdot 10^{-6}$.		
$n^5_{41\,\text{red.}}$ beob. . .	20408,19	10289,49	6093,38
ber.	20407,6	10289,7	6093,6
beob.-ber.	0,59	− 0,21	+ 0,22

Was die Genauigkeit dieser Berechnung betrifft, so möchte ich hinzufügen, daß die Berechnung der Terme mit Hilfe der Grenze der Serie $4^5_{2j} - n^5_{12}$ geschehen ist. Von dieser Serie waren vier Glieder genau festgestellt und damit die Feststellung der Terme bis auf einige Einheiten pro 10000 gewährleistet. Um eine bessere Berechnung der Konstanten und damit der Terme zu erhalten, müßten höhere Glieder der Serien aufgefunden werden. Das ist bei der großen Anzahl der Linien mit Schwierigkeiten verbunden. Auch müßten wohl andere Lichtquellen als die bisher verwandten (Kohlebogen und Abreißfunken) benutzt werden.

Die beiden Systeme des Chrombogens bilden Kombinationen miteinander, die zum Teil schon bei Catalan aufgezählt sind, so die Kombinationen:

$$4^7_{13} - 4^5_{2j}\,(1s - 2p^a_{12}); \quad 4^7_{13} - 4^{5a}_{2j}\,(1s - p^c_{12}); \quad 4^5_{12} - 4^7_{2j}\,(1s^a - 2p_{23})$$

und

$$4^5_{12} - 4^{7a}_{2j}\,(1s^a - 2p^b_{23}).$$

Er erwähnt auch Kombinationen des d^5-Terms mit den p^7- und p^{7a}-Termen, gibt aber beide unvollständig an. Es ist mir leider auch nur gelungen eine der beiden Kombinationen zu vervollständigen, welche ich deshalb anführe.

$$4^5_{3\,j} \quad - \quad 4^{7a}_{2\,j}$$
$$j=4,3.2,1,0 \qquad j=4,3,2$$

j	Int. $\lambda\,(R\,\mathring{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$ ν_{Vac}				$\Delta\nu$
	2	2 *d*			
4	5 093,621 19 627,01	5 039,045 19 839,62			115,1
	4	3	2		
3	5 123,646 19 512,01	5 068,486 19 724,39	5 025,795 19 891,90		91,26
		3	3	3	
2		5 092,041 19 633,13	5 048,959 19 800,64	5 019,492 19 196,86	
j		3	2	1	
$\Delta\nu$	212,5	167,51	116,22		

Außer diesen bereits bekannten habe ich noch eine sehr interessante Kombination gefunden zwischen p^7- und p^{5c}-Termen. Hier ändert sich also wie bei den Götzeschen Gruppen die innere Quantenzahl nicht. Ich führe die Gruppe hier an:

$$4^7_{2\,j} \quad - \quad 4^{5\,c}_{2\,j}$$
$$j=4,3,2 \qquad j=3,2,1$$

j	Int. $\lambda\,(R\,\mathring{\mathrm{A}})_{\mathrm{Luft}}$	$\nu_{\mathrm{Vac\ beob.}}$	$\nu_{\mathrm{ber.}}$
	3		
	4 276,148		
4	23 379,06		
	23 378,69		
	4	2	
	4 255,656	4 239,223	
3	23 491,65	23 582,74	
	23 491,12	23 580,06	
	4	2	1
	4 240 991	4 224,820	4 215,425
2	23 572,89	23 663,10	23 715,85
	23 572,54	23 661,48	23 716,06
j	3	2	1

Ich habe unter die beobachteten ν_{Vac} stets die berechneten geschrieben. Bei den beiden mittleren Linien der Gruppe zeigt sich eine Abweichung. Ich habe die Linien wiederholt nachgemessen, aber keine bessere Übereinstimmung erzielen können. Ich glaube

aber, daß durch die gute Übereinstimmung der vier anderen Linien die Realität der Gruppe gesichert ist. Zeemaneffekte, die sofort den Beweis liefern würden, konnte ich leider nicht messen.

Um über das sehr komplizierte Chromspektrum, soweit es bis jetzt bekannt ist, einen Überblick zu geben, habe ich in Fig. 1 die Terme in einem Schema aufgetragen, wie es von Grotrian häufiger benutzt wurde. Dabei habe ich von den multiplen Termen immer nur die mit der größten Quantenzahl aufgetragen; um das Ganze übersichtlicher zu gestalten, habe ich außerdem die Verbindungslinien nur zwischen den Anfangstermen einer Folge gezogen.

Die Zeemaneffekte des Quintettsystems wurden schon früher angegeben. Als magnetische Aufspaltungsfaktoren des grünen Tripletts 5208, 5206, 5204 ($4^5_{12} - 4^5_{2f}$) waren in der früheren Arbeit angegeben $g = {}^5/_3, —, {}^7/_3$. Auf Grund neuer Aufnahmen konnte das Triplett genauer gemessen werden, und als Aufspaltungsfaktoren g wurden die gleichen gefunden wie für 4^{5a}_{2f}.

$4^5_{12} - 4^5_{23} = 5208{,}598$

beob.	(0)	(1,537)	(3,100)	4,756	6,322	7,861	9,109[1])	—
ber.	(0)	(1,564)	(3,128)	4,692	6,256	7,820	9,384	10,948
	(0)	($^1/_3$)	($^2/_3$)	$^3/_3$	$^4/_3$	$^5/_3$	$^6/_3$	$^7/_3$

$4^5_{12} - 4^5_{22} = 5206{,}215$

beob.	—	(1,525)	7,999	8,989	9,812	—
ber.	(0,782)	(1,564)	7,82	8,602	9,384	10,166
	($^1/_6$)	($^2/_6$)	$^{10}/_6$	$^{11}/_6$	$^{12}/_6$	$^{13}/_6$

$4^5_{12} - 4^5_{21} = 5204{,}692$

beob	(0)	(2,265)	[8,048]	9,566	—
ber.	(0)	2,346	7,038	9,384	11,730
	(0)	($^1/_2$)	$^3/_2$	$^4/_2$	$^5/_2$

Das Triplett ist bei einem Feld von 38 KG, bei dem diese Aufnahmen gemacht wurden, stark gestört. Ich habe die Aufspaltung so bestimmt, daß ich auf die Mittellinie reduziert habe, ein Verfahren, das auch Back[2]) stets benutzt.

Die parallelen und senkrechten Komponenten des Tripletts wurden photometriert[3]). Fig. 2 zeigt die parallelen Komponenten. Die mit 1 bezeichneten Spitzen gehören zu 5204, die mit 2 bezeichneten zu 5206 und die mit 3 bezeichneten sind die von 5208. Fig. 3 zeigt die senkrechten Komponenten. Hier war das Mikrophotometer bedeutend

[1]) Die letzte Komponente wurde nur auf einer Seite gemessen.

[2]) ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923, Heft 4/5.

[3]) Ich verdanke diese Kurven der Liebenswürdigkeit von Herrn Freundlich. Sie wurden mit dem Mikrophotometer des Einstein-Turms gewonnen.

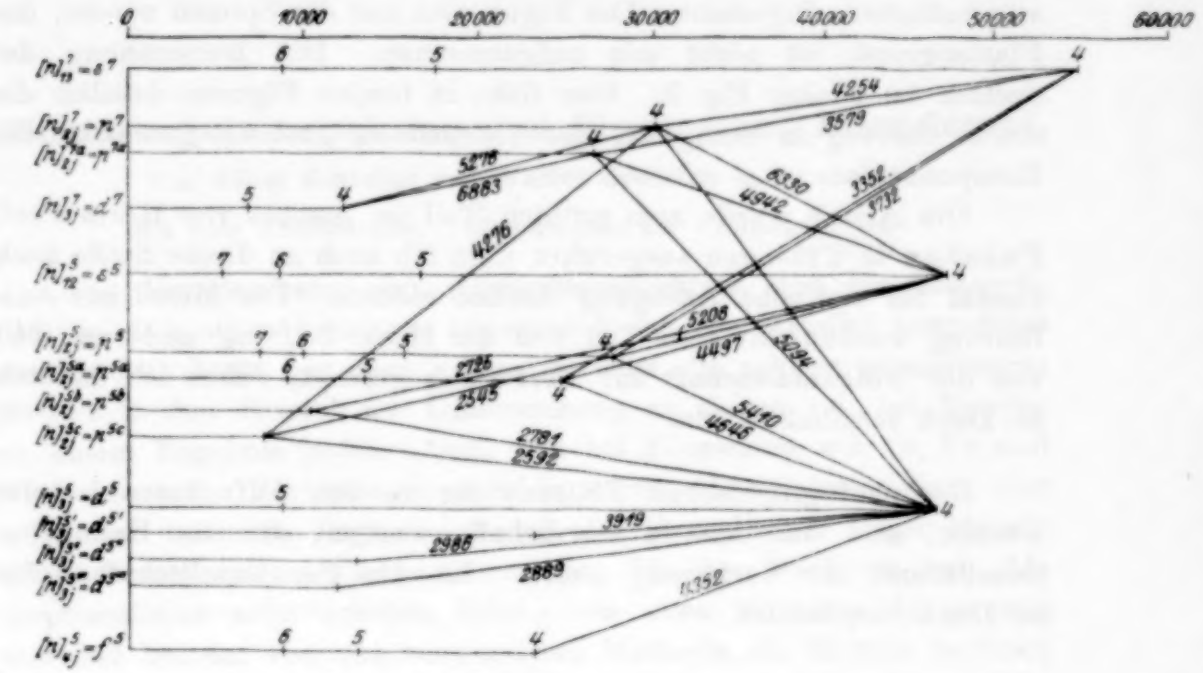


Fig. 1.

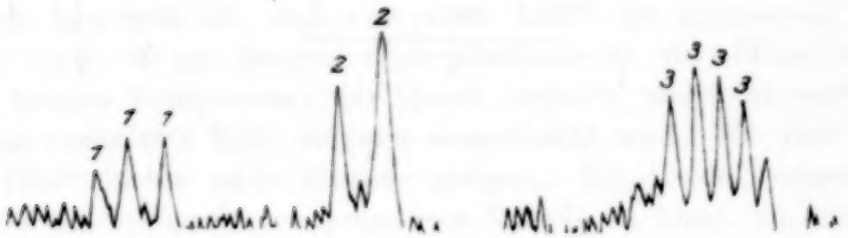


Fig. 2.

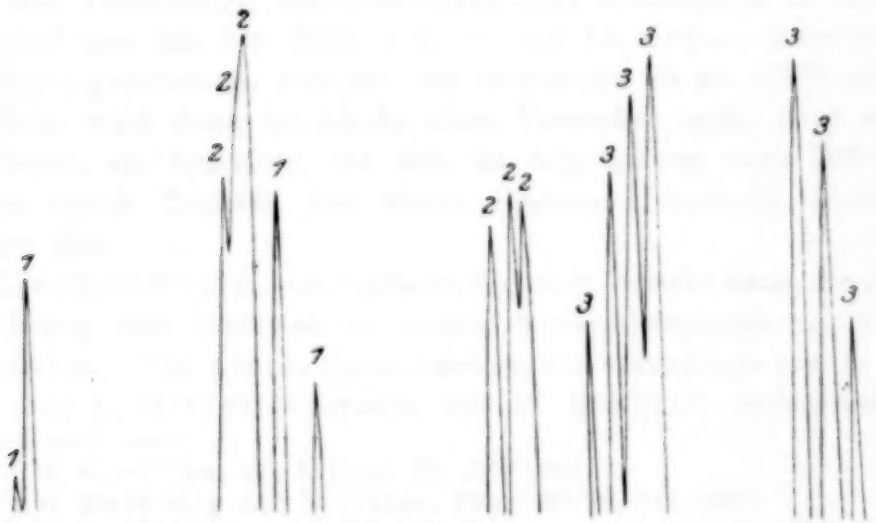


Fig 3.

empfindlicher eingestellt. Die Figur gibt nur die Spitzen wieder, der Plattengrund ist nicht mit aufgenommen. Die Bezeichnung der Spitzen ist analog Fig. 2. Man sieht in beiden Figuren deutlich die starke Störung in bezug auf die Aufspaltung und die Intensität der Komponenten.

Die Arbeit wurde zum größten Teil im Institut von Herrn Prof. Paschen in Tübingen ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle noch einmal für vielfache Anregung danken möchte. Die Mittel zur Ausführung wurden mir zum Teil von der Hoshi-Stiftung und zum Teil von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt, denen ich dadurch zu Dank verpflichtet bin.

Die photographischen Platten, die zu den Aufnahmen benutzt wurden, sind aus Mitteln angeschafft worden, die die Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung stellte. Ich bin der Gesellschaft dafür zu Dank verpflichtet.

Die Absorptionsspektren von Chrom- und Eisendampf.

Von **Hilde Gieseler** und **Walter Grotrian** in Potsdam.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1924.)

Die Untersuchung der Absorptionsspektren der Metalldämpfe, die von dem einen[1]) von uns bei einer Reihe von Metallen ausgeführt worden ist, hatte bei dem Versuche, auch die schwer schmelzbaren Metalle in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, nur bei Mangan zu einem Ergebnis geführt, während bei Elementen wie Cr, Fe und Ni bisher keine Resultate zu erzielen waren. Die Schwierigkeit, hier weiter zu kommen, liegt darin, daß der Dampfdruck dieser Metalle erst bei sehr hohen Temperaturen den für den Nachweis von Absorptionslinien erforderlichen Betrag von etwa 10^{-5} mm Hg erreicht und daß bei der von uns verwendeten Methode, die Metalle in einem evakuierten Quarzgefäß durch Erhitzen in einem elektrischen Ofen zur Verdampfung zu bringen, die maximal erreichbare Temperatur dadurch begrenzt ist, daß von etwa 1200° an (gemessen an den Enden eines 30 cm langen Absorptionsrohres; die Mitte hat eine etwas höhere Temperatur) der Quarz beginnt, weich zu werden, so daß das evakuierte Rohr langsam eingedrückt wird. Wir sind deshalb über 1200° bisher nicht hinausgegangen. Bei dieser Temperatur ist aber der Dampfdruck der genannten Metalle zu klein, um eine merkbare Absorption zu ergeben. Da derselbe aber sehr stark mit der Temperatur wächst, so genügt unter Umständen eine kleine Steigerung der Temperatur, um eine erkennbare Absorption zu erreichen. Wir sind nun bei den Elementen Cr und Fe einfach dadurch schon zum Ziele gekommen, daß wir das Quarzrohr bis zu 1250° erhitzten. Das Rohr wird dann im Laufe eines Versuches mehr oder weniger eingebäult, ein Schaden, der sich im allgemeinen nach Öffnen des Rohres durch Erhitzen bei einem inneren Überdruck wieder beseitigen läßt.

Die zweite Möglichkeit, weiter zu kommen, besteht darin, die optische Anordnung zum Nachweis schwacher Absorptionslinien empfindlicher zu gestalten. Man könnte daran denken, die neuerdings von E. Madelung und R. Götze[2]) einerseits, von W. Schütz[3]) andererseits vor-

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.
[2]) E. Madelung und R. Götze, Phys. ZS. **24**, 257, 1923.
[3]) W. Schütz, Phys. ZS. **24**, 459, 1923.

geschlagenen Methoden heranzuziehen. Vor allem halten wir die letztere Methode wegen der Einfachheit der erforderlichen Hilfsmittel für aussichtsreich. Vorläufig haben wir indessen unsere Anordnung nur insofern verbessert, daß wir neben dem schon früher verwendeten Quarzspektrographen von Steinheil für den sichtbaren Spektralbereich und das nahe Ultraviolett einen Gitterspektrographen hinzugenommen haben. Es handelt sich dabei um ein Rowlandsches Konkavgitter von 1,50 m Krümmungsradius mit 14438 lines to inch. Wir haben dasselbe unter Zuhilfenahme von Teilen einer früheren Aufstellung nach der von Eagle[1]) angegebenen Methode montiert. Das Gitter steht mit Reiter auf einer Zeissschiene und kann mit Hilfe einer Präzisionsspindel von 50 cm Länge und 1 mm Ganghöhe vom Beobachtungsort vor der Kamera aus verschoben werden. Von hier aus kann mit einem zweiten Handgriff das Gitter auch gedreht werden, so daß bequem während der okularen Beobachtung die Einstellung des Gitters vom Beobachter selbst vorgenommen werden kann. Das Instrument steht auf drei Fußschrauben in einem sargähnlichen Holzkasten mit doppelten Wänden und Torfmullzwischenlage, wodurch gute Temperaturkonstanz gewährleistet ist. Zur okularen Beobachtung an der Kassette und zu Einstellungen am Gitter sind zwei aufklappbare Deckel vorhanden. Während der Exposition steht aber das ganze Instrument einschließlich der Kamera völlig abgeschlossen in dem Kasten, wobei das Öffnen und Schließen der Kassette durch eine mit einem Stoffärmel lichtdicht abgeschlossene kreisrunde Öffnung erfolgt. Wir haben das Gitter in erster und zweiter Ordnung benutzt. In erster Ordnung hat es eine Dispersion von 11,7 Å pro Millimeter.

Chrom. Von den schwer schmelzbaren Metallen haben wir zunächst Cr nochmals in Angriff genommen, weil bei Cr durch die Arbeiten von Catalán[2]) und der einen[3]) von uns das Bogenspektrum weitgehend analysiert vorliegt. Nach diesen Untersuchungen kommen im Cr-Bogenspektrum Quintetts und Septetts vor. Der größte im Spektrum vorkommende Term ist der Term $4\,s$ des Septettsystems. Demzufolge sind in Absorption vor allem zu erwarten die Hauptserienlinien, die Übergängen von dem Term $4\,s$ nach den dreifachen p-Termen $4\,p_i$ und $4\,p_i^a$ des Septettsystems entsprechen. Es sind dies die beiden Tripletts $\lambda = 4289{,}92$; 4275,01; 4254,52 und $\lambda = 3605{,}49$;

[1]) A. Eagle, ZS. f. wissensch. Photogr. **10**, 187, 1911.

[2]) M. A. Catalán, An. de l. Sociedad Espanola de Fisica y Chimica **21**, 84, 1923.

[3]) H. Gieseler, Ann. d. Phys. **69**, 147, 1922 und die dieser Arbeit vorhergehende Mitteilung.

3593,64; 3578,81 Å.-E. Tatsächlich haben wir diese beiden Tripletts bei 1230° auch schwach aber deutlich in Absorption erhalten. Außerdem wären in Absorption zu erwarten die Linien, die von dem Term $4s$ des Septettsystems zu den Termen $4p_4$ und $4p_4^2$ des Quintettsystems führen. Es sind dies die Wellenlängen $\lambda = 3732{,}18$; 3730,95 und $\lambda = 3351{,}97$; 3379,18. Diese Linien haben wir aber nicht in Absorption erhalten. Die Ursache ist darin zu sehen, daß sie auch in Emission zu den schwächeren Linien des Spektrums (Tab. 3) gehören, woraus zu schließen ist, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für diese Linien zu klein ist, um bei den bei 1230° sicher sehr kleinen Dampfdrucken des Cr-Dampfes schon merkbare Absorption zu geben. Außer den oben angegebenen Linien haben wir keine weiteren Linien des Cr-Spektrums in Absorption beobachtet, auch nicht das starke und bei niedrigen Temperaturen z. B. in Flammen in Emission beständig vorhandene grüne Triplett bei $\lambda = 5208$; 5206; 5204, das erste Glied der Hauptserie des Quintettsystems. Es ist dies durchaus im Einklang mit der Serieneinordnung, da der Term $4s$ des Quintettsystems einem um etwa 1 Volt höheren Anregungszustand des Cr-Atoms entspricht als der Term $4s$ des Septettsystems. Aus dem Ergebnis dieser Absorptionsversuche ist — was auch schon durch die Serieneinordnung weitgehend nahegelegt wurde — mit Sicherheit zu schließen, daß das 24. Elektron des Cr-Atoms in einer 4_1-Bahn gebunden wird.

Eisen. Da das bei den vorstehend beschriebenen Versuchen verwandte Chrom Eisen als Verunreinigung enthielt, so erschienen auf unseren Platten auch einige Fe-Linien in Absorption. Zur genaueren Untersuchung wurde reines Eisen fein gekörnt in das Absorptionsrohr eingeführt. Das Resultat der Absorptionsversuche ist dieses: Wir erhielten folgende Linien, die sich durch Vergleich mit einem Emissions-Fe-Spektrum als Fe-Linien eindeutig identifizieren ließen. $\lambda = 3886{,}29$; 3859,91; 3745,56; 3737,14; 3719,94; 3047,61 (?); 3021,08 und 3020,64 (nicht getrennt); 2973,24; 2966,90; 2719,04 Å.-E. Sämtliche Linien sind bei 1230 bis 1250° nur schwach zu beobachten. Relativ am stärksten ist $\lambda = 3859{,}91$, nur andeutungsweise beobachtbar sind $\lambda = 2719{,}04$ und 3047,6 Å.-E. Zu bemerken ist, daß der untersuchte Spektralbereich nur bis etwa 2600 Å.-E. ins Ultraviolette reicht, da die Expositionszeiten wegen der Eindrückung des Quarzrohres bei diesen Temperaturen nicht lange genug ausgedehnt werden konnten, um das kurzwelligere Ultraviolett zu erreichen.

Ehe wir auf die Diskussion dieses Resultats vom serientheoretischen Standpunkte eingehen, darf nicht unerwähnt bleiben,

daß A. S. King[1]) bei seinen bekannten, umfangreichen Versuchen über die Anregungsbedingungen der Spektrallinien verschiedenster Elemente im elektrischen Ofen auch das Eisen einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen und dabei auch zur besonderen Aussonderung der bei tiefsten Temperaturen noch vorhandenen Linien Absorptionsspektren bis hinab zu 1400° aufgenommen hat. Sämtliche von uns beobachteten Linien mit Ausnahme der Linien $\lambda = 2966{,}90$ und $\lambda = 2719{,}04$ Å.-E., die der Temperaturklasse II zugeordnet werden, gehören zu der Klasse I nach King und sind solche, die nach King bei relativ niedrigen Temperaturen in Absorption noch beobachtbar bleiben. Obwohl also unser Resultat in der Arbeit von King bereits enthalten ist, geht es unseres Erachtens doch insofern darüber hinaus, als wir bei noch tieferen Temperaturen arbeiten, so daß die Auswahl der Linien, die dann noch beobachtbar sind, noch eine schärfere ist. Tatsächlich ist auch auf unserem Spektrogramm der größte Teil der starken Linien der Temperaturklasse I, die von King auch als typische „low temperature lines" bezeichnet werden, nicht vorhanden. Bemerken möchten wir auch noch, daß die Beobachtung einer Linie in Emission bei relativ niedrigen Temperaturen, nach der King seine Klassifikation im allgemeinen richtet, nicht den Rückschluß gestattet, daß eine derartige Linie auch eigentliche Absorptionslinie des unangeregten Atoms ist, da ja, wie z. B. die Untersuchungen bei Tl Pb gezeigt haben, von den Anregungszuständen, die Endzustände einer Absorptionslinie sind, Übergänge in Emission möglich sein können, die nicht in der Reemission der Absorptionslinie bestehen, sondern ihrerseits wieder zu Anregungszuständen führen, deren Energie größer ist als die des Normalzustandes. Andererseits können Linien, die nach King einer höheren Temperaturklasse angehören, doch Absorptionslinien sein, wenn es sich z. B. um die höheren Glieder der Absorptionsserien handelt. Man sieht also, daß man die Linien der Temperaturklasse I nach King oder auch typische Flammenlinien nicht ohne weiteres mit den eigentlichen Absorptionslinien des Atoms identifizieren darf.

Als das oben mitgeteilte Resultat der Absorptionsversuche bereits vorlag, erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von F. M. Walters[2]). Dieselbe stellt unseres Erachtens den ersten und gleich sehr erfolgreichen Vorstoß dar zur Entwirrung des Eisenspektrums. Walters ist es gelungen, im Eisenspektrum 20 Multipletts aufzufinden. In der vorliegenden Publikation, die als eine vorläufige zu betrachten ist,

[1]) A. S. King, Astrophys. Journ. **56**, 318, 1922.
[2]) F. M. Walters, Journ. Washington Acad. **18**, 43, 1923.

gibt Walters außer den Wellenlängen, Frequenzen, Intensitäten, Temperaturklassen und — falls beobachtet — den Zeemaneffekten, nur das Zahlenschema für die Zahl der Komponenten des betreffenden Multipletts (z. B. $2 + 3 + 3 + 3 + 1$) und die Größe der zugehörigen Frequenzdifferenzen. Wir sind überzeugt, daß Herrn Walters die Kombinationszusammenhänge zwischen den einzelnen Multipletts nicht entgangen sein werden. Da jedoch eine in Aussicht gestellte weitere Publikation unseres Wissens bisher nicht vorliegt, wir aber zur Deutung unserer Absorptionsversuche eine Darlegung dieser Zusammenhänge nicht entbehren können, so geben wir eine solche nachstehend einschließlich der Zuordnung von Quantenzahlen nach dem Vorbilde von Sommerfeld und Landé. Den Schlüssel zur Deutung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten gibt das Multiplett 1 von Walters, das wir in der für Multipletts üblichen Anordnung in Tabelle 1 wiedergeben. Unter den Wellenzahlen der einzelnen Linien geben wir in Klammern auch die Wellenlängen an.

Tabelle 1.

j	d' = 4	3	2	1	0
4	25900,00 − 240,19 − 26140,19 (3859,913) 7 R (3824,444) 6 R 415,97 415,95				
3	25484,03 − 240,21 − 25724,24 − 199,53 − 25923,77 (3922,917) 6 R (3886,287) 7 R (3856,373) 6 R 288,10 288,10				
2		25436,14 − 199,53 − 25635,67 − 139,68 − 25775,35 (3930,304) 7 R (3899,711) 6 r (3878,578) 6 R 184,22 184,12			
1			25451,45 − 139,78 − 25591,23 − 71,12 − 25662,35 (3927,925) 6 r (3906,484) 5 r (3895,659) 5 r 89,92		
0			25501,35 (3920,261) 6 r		
d					

Man erkennt ohne weiteres, daß es sich um Kombinationen von fünffachen Termen miteinander handelt und daß die auftretenden Kombinationen durch die Zuordnung von inneren Quantenzahlen $j = 4, 3, 2, 1, 0$ erklärt werden können, wobei die Kombination $0 \longrightarrow 0$ ausfällt, wie es zu erwarten ist. Da der Zeemaneffekt für sämtliche Linien dieses Multipletts vom Typus $\frac{(0),3}{2}$ ist, so folgt aus dem von Landé[1]) für die Termmultiplizitäten und die Aufspaltungen der Multiplettterme gegebenen Schema eindeutig, daß es sich hier um die Kombination (d d') zweier d-Terme eines Quintettsystems

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 192, 1923.

handelt. Wir geben in Fig. 1 eine graphische Darstellung dieses Multipletts in der nach Sommerfeld üblichen Form. Dabei haben wir zur Verdeutlichung die Abstände des Teilniveaus einer Niveaugruppe in zehnfach vergrößertem Maßstabe gezeichnet gegenüber dem Abstand der beiden Niveaugruppen selbst. Der Niveaugruppe mit den Aufspaltungen 415,95; 288,10; 184,17; 89,92 haben wir die tieferen Niveaus, die also größeren Termwerten entsprechen würden, zugeordnet, obwohl auch das Umgekehrte zunächst möglich wäre. Die Anordnung wird schon nahegelegt dadurch, daß die Aufspaltungen in der Niveaugruppe $3\,d_j$ größer sind als die in der Gruppe d'_j, sicher-

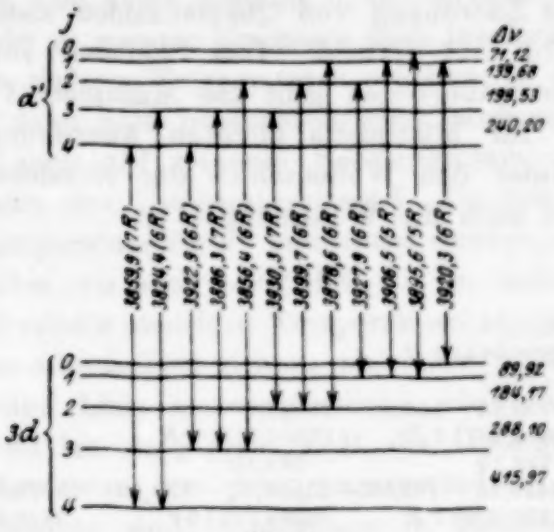


Fig. 1.

gestellt wird diese Anordnung aber erst durch die Lage der durch die anderen Multipletts hinzukommenden Niveaus unter Berücksichtigung der Temperaturklassen der Linien. Auch unsere Absorptionsversuche sind, wie wir zeigen werden, nur mit dieser Anordnung in Einklang zu bringen. Die Figur zeigt, daß es sich um verkehrte Terme im Sinne von Sommerfeld[1]) handelt, da dem größten Term auch die größte innere Quantenzahl zuzuordnen ist. Wir möchten im voraus bemerken, daß auch sämtliche anderen Termgruppen, die sich aus den Multipletts von Walters ableiten lassen, in diesem Sinne „verkehrt" sind.

Die Laufzahlen (Hauptquantenzahlen) der Terme können wir zunächst noch nicht festlegen, doch ist wahrscheinlich und wird durch die weiteren Ergebnisse sichergestellt, daß die Laufzahl der Termgruppe d_j gleich 3 ist. Die Terme d'_j könnten natürlich höhere Terme derselben Folge sein und wären dann mit $4\,d_j$ zu bezeichnen. Nach

[1]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **70**, 46, 1923

unseren bisherigen Kenntnissen über derartige Kombinationsgruppen, wie sie z. B. in den Spektren von Ca, Sr und Ba[1]) oder auch im Mangan- und Chromspektrum auftreten, ist aber eher anzunehmen, daß d_j und d'_j nicht derselben Termfolge angehören, sondern daß es sich bei d'_j um eine Termgruppe handelt, die einem anomalen Zustand der Konfiguration der inneren Elektronen ihre Entstehung verdankt. Wir müssen die Frage nach den Laufzahlen der Terme hier wie auch bei den meisten der weiteren Terme, die sich aus den Multipletts von Walters ergeben, offen lassen. Die Entscheidung kann wohl erst getroffen werden, wenn weiteres Material vorliegt. Wir haben deshalb bei den Termbezeichnungen die Laufzahlen im allgemeinen weggelassen und die Termgruppen nur durch Strichindizes (z. B. $f''_{5,4,3,2,1}$) unterschieden.

Nachdem einmal durch das Multiplett 1 zwei Gruppen von d-Niveaus eines Quintettsystems eindeutig bestimmt sind, gelingt es leicht, durch die in den anderen Multipletts wieder auftretenden gleichen Wellenzahlendifferenzen die Kombinationsbeziehungen zwischen den einzelnen Multipletts zu erkennen, den neu hinzukommenden Niveaus azimutale und innere Quantenzahlen zuzuordnen und ihre Zugehörigkeit zu bestimmten Multiplettsystemen dadurch festzulegen. Es ergeben sich dabei drei weitere Gruppen von d-Termen, vier Gruppen von f-(Bergmann-)Termen (eine fraglich) und eine Gruppe von p-Termen eines Quintettsystems. Dazu kommen dann zwei f-Termgruppen und eine g-Termgruppe (Überbergmannterm, azimutale Quantenzahl $k = 5$) eines Triplettsystems. Wenn sich auch die absoluten Werte der Terme bisher nicht berechnen lassen, weil, wie gesagt, die Terme noch nicht in Folgen einzuordnen sind, so lassen sich doch die Lagen der den Termen entsprechenden Energieniveaus relativ zueinander festlegen, und wir geben in Fig. 2 eine Übersicht über die so erhaltenen Niveaus. Um die Figur nicht unübersichtlich zu gestalten, ist von den vielfachen Niveaus immer nur eins, und zwar das niedrigste, dem größten Term entsprechende, eingetragen. Neben den Niveaus sind die Termbezeichnungen p, d, f mit den den einzelnen Niveaus zuzuordnenden inneren Quantenzahlen angegeben, außerdem an einer Seite jedes Niveaus die größte Termaufspaltung $\Delta\nu$ in Wellenzahlen, die in der durch das eine Niveau gekennzeichneten Niveaugruppe vorkommt. Die vertikalen Verbindungslinien der Niveaus geben die zwischen diesen vorkommenden Kombinationen. Jeder Vertikallinie entspricht ein Multiplett, dessen Nummer, entsprechend

[1]) R. Götze, Ann. d. Phys. **66**, 285, 1921.

der Nummerierung von Walters, angegeben ist, außerdem die Wellenlänge der Linie des Multipletts, die der Kombination zwischen Termen mit den größten Werten der inneren Quantenzahl entspricht (also für Multiplett 1 z. B. $\nu = 3d_4 - d'_4$). Diese Linien sind im allgemeinen die stärksten in einem Multiplett. Um den Maßstab der Figur zu veranschaulichen, ist auf der rechten Seite eine Skale der Wellenzahlen aufgetragen, deren Nullpunkt mit dem tiefsten Niveau zusammengelegt ist.

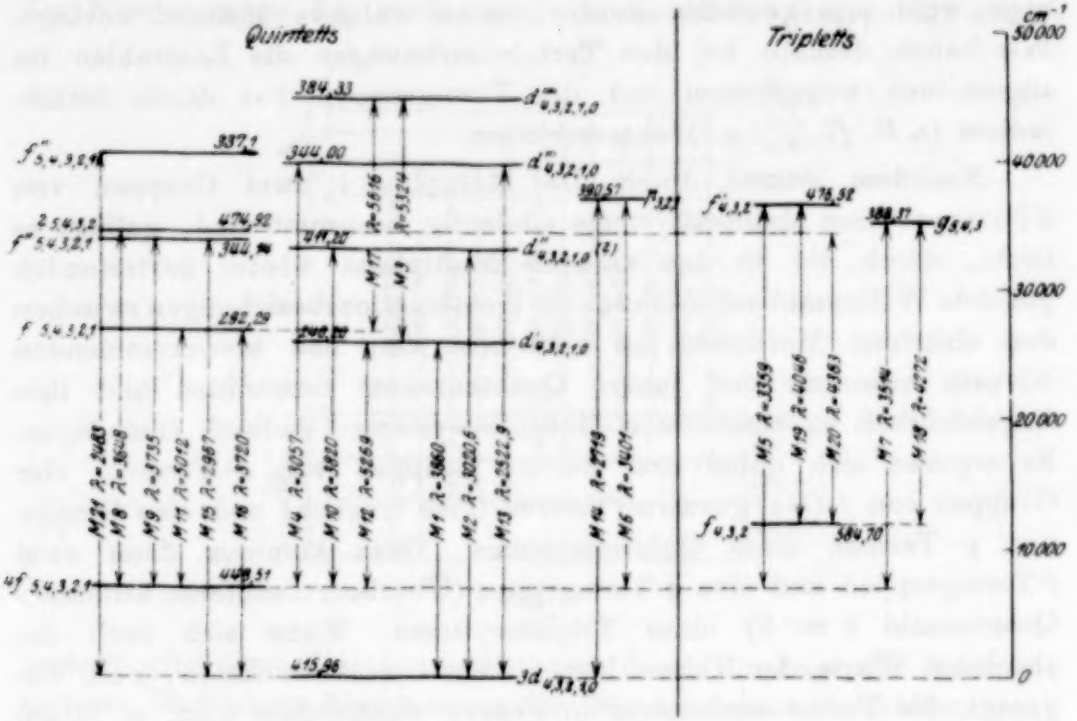


Fig. 2.

Die Entscheidung darüber, ob es sich bei den einzelnen Niveaus um *p*-, *d*-, *f*- oder *g*-Terme eines Quintett- oder Triplettsystems handelt und welche inneren Quantenzahlen dementsprechend den einzelnen Niveaus zuzuordnen sind, ergibt sich fast zwangsläufig nach mehreren Kriterien:

1. Das Zahlenschema der Komponenten im Multiplett [z. B. $2+3+3+3+1$ für eine (d, d')-Kombination des Quintettsystems oder $2+3+3$ für die Kombination (f, g) zwischen f-Termen des Quintett- und g-Termen des Triplettsystems] gibt sofort den Anhaltspunkt für die richtige Zuordnung der Quantenzahlen. Unstimmigkeiten liegen hier nur vor bei Multiplett 2, für das Walters das Zahlenschema $2+3+3+3+3$ angibt. Dies Schema ist durch keine

Zuordnung der inneren Quantenzahlen ohne Verletzung des Auswahlprinzips erklärbar. Wir halten es immer noch für das Wahrscheinlichste, daß es sich um eine Kombination (d, d') von Quintettermen handelt, wobei dann aber drei verbotene Übergänge $3 \to 1$, $2 \to 0$ und $0 \to 0$ vorkommen, während der Übergang $1 \to 0$ fehlt. Der Zeemaneffekt, der bisher leider nicht beobachtet ist, wird hier sicher die definitive Entscheidung geben. Sodann zeigen Multiplett 8 und Multiplett 20, die beide in Emission von derselben Anfangsniveaugruppe ausgehen, die Eigentümlichkeit, daß in der Anfangsniveaugruppe nur vier Einzelniveaus mit den betreffenden Endniveaus kombinieren. Walters gibt drei Schwingungsdifferenzen an. Da es äußerst unwahrscheinlich ist, daß hier tatsächlich nur vier Niveaus vorhanden sind, so glauben wir, daß noch ein Niveau fehlt, dessen ungefähre Lage man aus der Landéschen Intervallregel (siehe später) berechnen kann. Es gelang uns (wie anscheinend auch Herrn Walters) aber nicht, die zu diesem fraglichen Niveau hinzugehörigen Linien zu finden. Trotzdem sind wir der Ansicht, daß es sich bei der Anfangsniveaugruppe dieser Multipletts um eine Termgruppe des Quintettsystems handelt, während wir aber unentschieden lassen müssen, ob es sich um eine f- oder g-Termgruppe handelt. In Fig. 2 haben wir dieselbe als $?_{5,4,3,2,1}$ eingetragen. In Multiplett 10 sind zwei starke Linien $\lambda = 3812{,}966$ und 3840,443 von Walters mitangegeben, die nach dem Auswahlprinzip verboten sein sollten (Änderungen von $j: 3 \to 1$ und $2 \to 0$). Ob es sich hier tatsächlich um das Auftreten verbotener Linien oder um ein zufälliges Zusammenfallen der Wellenlängen handelt, können wir bisher nicht entscheiden. Wir halten aber das letztere für wahrscheinlicher. Eine weitere kleine Unstimmigkeit zeigt Multiplett 9, für das Walters das Zahlenschema $2 + 4 + 3 + 3 + 2$ gibt. Es wird aber sofort klar, daß es hier statt 4, was mit dem Auswahlprinzip nicht verträglich wäre, 3 heißen muß. Walters hat die Linie $\lambda = 3837{,}136$ wohl irrtümlich in das Multiplett aufgenommen. Daß sie nicht hineingehört, ergibt sich auch schon daraus, daß diese Linie zur Temperaturklasse IV von King gehört, während alle übrigen Linien zu den Klassen I und II gehören.

2. Zeemaneffekt. Dieser ist das schärfste Kriterium für die Richtigkeit der Deutung, ist aber leider nur in relativ wenigen Fällen wirklich einwandfrei beobachtet. Für Multiplett 1 und 3 ergibt sich aus dem Typus $\frac{(0)3}{2}$ eindeutig die Kombination (dd') von Quintetts. Für Multiplett 9 folgt aus dem Zeemaneffekt, daß es sich um die Kombination (ff') von Quintetts handelt. Wir geben für einige

Linien dieses Multipletts den Vergleich zwischen Beobachtung und Theorie (nach Landé):

λ	Beobachtung	Theorie
3767,194	ohne Aufspaltung	(0), 0
3887,880	$\frac{(0),\ (2),\ 0,\ 2,\ 4}{2}$	$\frac{(0,\ 2),\ 0,\ 2,\ 4}{2}$
3743,356	$\frac{(0),\ (2),\ 0,\ 2,\ 4}{2}$ [1]	
3763,792	$\frac{(0),\ 2}{2}$	(0), 1

Für die Linien, die Kombinationen zwischen großen Werten der inneren Quantenzahlen entsprechen, ergibt die Theorie sehr komplizierte Aufspaltungen, die im Experiment nicht aufgelöst erscheinen. So gibt die Theorie für die Linien $\lambda = 3709{,}250$ und $3799{,}548$ Å.-E. das Aufspaltungsschema $\frac{(0),\ (2),\ (4),\ (6),\ 21,\ 23,\ 25,\ 27,\ 29,\ 31,\ 33}{20}$, während $\frac{(0),\ 3}{2}$ als beobachtet angegeben wird. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung kann als völlig genügend bezeichnet werden, zumal wenn man bedenkt, daß nach der Intensitätsregel von Landé die mittelsten π-Komponenten und die äußersten σ-Komponenten die stärksten sind. Die Beispiele für die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ließen sich noch vermehren, doch glauben wir, darauf verzichten zu können.

3. Die Intervallregel von Landé. Diese Regel sagt aus, daß die Aufspaltungen der Terme sich in ungeradzahligen Multipletts nahezu wie die ganzen Zahlen verhalten sollen. Die Regel ist bei unserer Einordnung im allgemeinen mit genügender Genauigkeit erfüllt. Wir geben einige Beispiele in nebenstehender Tabelle.

Man sieht, daß die Übereinstimmung teils genügend, teils recht gut und nur im Falle der Termgruppe d'' ungenügend ist. Diese gehört aber gerade zu Multiplett 2, bei dem wir schon oben den Schluß gezogen hatten, daß es bisher nicht einwandfrei zu deuten sei.

Auch die Sommerfeldsche Intensitätsregel[2]), nach der in einem Multiplett diejenigen Linien am stärksten sein sollen, für die die Änderung der inneren Quantenzahlen gleich oder gleichsinnig der

[1]) Walters gibt hier den Nenner 4 an. Wir glauben, daß hier wie auch in einigen anderen Fällen ein Druckfehler oder eine fehlerhafte Ableitung des Aufspaltungstypus aus den Beobachtungen vorliegt.

[2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 447, 1922.

	Aufspaltungen	Theorie
	Quintetts	
p	390,58 : 252,04 = 3,1 : 2	3 : 2
d	415,96 : 288,10 : 184,17 : 89,92 = 4,6 : 3,2 : 2,05 : 1	4 : 3 : 2 : 1
d'	240,20 : 199,53 : 139,73 : 71,12 = 3,4 : 2,8 : 1,96 : 1	4 : 3 : 2 : 1
d''	411,20 : 294,4 : 145,40 : 70,16 = 5,95 : 4,2 : 2,07 : 1	4 : 3 : 2 : 1
d'''	344,00 : 261,52 : 173,14 : 86,77 = 3,97 : 3,01 : 2 : 1	4 : 3 : 2 : 1
f	448,45 : 351,26 : 257,74 : 168,92 = 5,32 : 4,15 : 3,04 : 2	5 : 4 : 3 : 2
f''	344,14 : 289,24 : 218,44 : 144,92 = 4,45 : 3,73 : 2,8 : 2	5 : 4 : 3 : 2
	Tripletts:	
f	584,70 : 407,61 = 4,3 : 3	4 : 3
f'	476,57 : 358,40 = 3,99 : 3	4 : 3
g	388,37 : 311,80 = 4,99 : 4	5 : 4

der azimutalen Quantenzahlen ist, finden wir im allgemeinen bei unserer Zuordnung erfüllt. In dem Schema des Multipletts 1 haben wir die Intensitäten hinter den eingeklammerten Wellenlängen angegeben. Man sieht, daß die Linien, die den Übergängen $4 \to 4$ und $3 \to 3$ der inneren Quantenzahlen entsprechen, stärker sind als die Linien, die den Übergängen $4 \to 3$ bzw. $3 \to 4$ entsprechen. Allerdings ist der Übergang $3 \to 2$ von gleicher Intensität wie die zuerst genannten, doch ist diesem Umstand wohl keine zu große Bedeutung beizulegen, da die Intensitäten ja nur geschätzt sind. Bei den Multipletts, die, wie z. B. Multiplett 16 Übergängen von f- zu d-Termen entsprechen, sind die Linien, die den Übergängen $5 \to 4$, $4 \to 3$, $3 \to 2$ der inneren Quantenzahlen entsprechen, stärker als die Linien, die den Übergängen $4 \to 4$, $3 \to 3$ entsprechen, wie es nach der Sommerfeldschen Regel zu erwarten ist.

Nach alledem glauben wir annehmen zu dürfen, daß der Zusammenhang zwischen den 20 von Walters gefundenen Multipletts und die Zuordnung von Quantenzahlen, die wir den einzelnen Niveaus gegeben haben, richtig ist, abgesehen von den wenigen Punkten, in denen kleine Unstimmigkeiten noch bestehen bleiben. Aus der Übersicht der Fig. 2 erkennt man nun, daß die bisher analysierten Multipletts teils Kombinationen (d, d') und (f, f'), teils Kombinationen (f, d) und (d, f) (letzteres also Linien von Bergmannserien) sind. Bisher ist nur eine Quintett-p-Termgruppe bekannt und diese gibt im Multiplett 14 eine Kombination (d, p), im Multiplett 6 eine Kombination (f, p), die zwar dem Auswahlprinzip widerspricht, aber auch in anderen Spektren vorkommt, so daß wir darin keinen Widerspruch gegen unsere Zuordnung sehen. Dagegen sind Liniengruppen, die als Glieder von Haupt- und Nebenserien anzusprechen wären [also

Kombinationen (s, p); (p, s) und (p, d)], bisher nicht vorhanden. Es ist nicht zu bezweifeln, daß die weitere Entwirrung des Fe-Spektrums auch s-Terme zutage fördern wird. Die Frage, die dabei besonders interessieren wird, ist die Frage nach dem Normalzustand des Fe-Atoms, der durch den größten im Spektrum vorkommenden Term bestimmt ist. Es wäre von vornherein natürlich nicht ausgeschlossen, daß einer der noch unbekannten s- oder p-Terme den größten Wert hat, wir glauben aber aus unseren Absorptionsversuchen mit großer Wahrscheinlichkeit schließen zu können, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß das tiefste Niveau unserer Fig. 1, also in unserer Bezeichnung der Term $3d_4$, den Normalzustand des Fe-Atoms darstellt. Die von uns erhaltenen Absorptionslinien sind nämlich sämtlich solche, die in Absorption von einem der drei niedrigsten Niveaus dieser tiefsten Niveaugruppe $3d_{4,3,2,1,0}$ ausgehen, und zwar sind die einzelnen von uns gefundenen Linien durch folgende Symbole gekennzeichnet:

λ	Kombination	Multiplett
3859,91	$3d_4 - d'_4$	1
3886,29	$3d_3 - d'_3$	
3719,94	$3d_4 - f'_5$	16
3737,14	$3d_3 - f'_4$	
3745,56	$3d_2 - f'_3$	
3020,64	$3d_4 - d''_4$	2
3021,08	$3d_3 - d''_3$	
3047,61 (?)	$3d_2 - d''_3$	
2966,90	$3d_4 - f''_5$	15
2973,24	$3d_3 - f''_4$	
2719,04	$3d_4 - p_3$	14

Die von uns gefundenen Linien gehören also alle zu Multipletts, die in Absorption von der tiefsten Niveaugruppe ausgehen. Andererseits sind auch sämtliche von diesen Multipletts dabei vertreten, mit Ausnahme des Multipletts 13, dessen Linien in der Gegend von 2500 Å.-E. so weit im Ultravioletten liegen, daß wir sie bisher nicht beobachten konnten. Daß nicht nur Linien auftreten, die von dem tiefsten Niveau $3d_4$ der Niveaugruppe $3d_{4,3,2,1,0}$, sondern auch solche, die von $3d_3$ und $3d_2$ ausgehen, ist verständlich, da bei 1230° ein merklicher Bruchteil der Atome in diesen schwach angeregten Zuständen vorhanden sein muß. Das Niveau $3d_2$ liegt um 0,087 Volt höher als das tiefste Niveau $3d_4$. Außerdem ist zu bedenken, daß die in diesen

angeregten Zuständen befindlichen Atome metastabil sein müssen. Das tiefste Niveau $4f_5$ der noch höheren Niveaugruppe $4f_{5,4,3,2,1}$ liegt um 0,85 Volt höher als das Niveau $3d_4$, so daß es verständlich ist, daß die von diesem Niveau ausgehenden Linien noch nicht in Absorption von uns beobachtet worden sind.

Wenn wir dieses Resultat nun dahin deuten, daß der Term $3d_4$ dem Normalzustand des Fe-Atoms entspricht, so spricht dafür auch die Tatsache, daß weitere Absorptionslinien, die etwa von einer noch unbekannten p-Termgruppe oder einem s-Term als Anfangszustand ausgehen, von uns nicht beobachtet worden sind. Trotzdem wäre es aber natürlich nicht ausgeschlossen, daß solche Terme doch noch existieren. Mit Bestimmtheit läßt sich dann aber sagen, daß sie nicht erheblich größer sein können als der dem Niveau $3d_4$ entsprechende Term, denn nur dann wäre es möglich, daß die Zustände, von denen aus die von uns gefundenen Linien in Absorption ausgehen, als angeregte Zustände des Fe-Atoms in genügender Zahl vorhanden wären, um die Absorption bei 1230° bemerkbar zu machen, wo der Dampfdruck des Eisens doch sicher noch sehr klein ist. Wenn etwa ein oder mehrere solcher Terme existierten, so wäre es ja denkbar, daß die von ihm ausgehenden Absorptionslinien ins Ultrarote fallen, so daß sie sich bei unserer Anordnung der Beobachtung entziehen würden. Wir halten dies aber für wenig wahrscheinlich.

Wenn der aus unseren Absorptionsversuchen gezogene Schluß, daß der Term $3d_4$ dem Normalzustand des Fe-Atoms entspricht, richtig ist, so bedeutet dies vom Standpunkte des Bohrschen Atombaues, daß das 26. Elektron des Fe-Atoms in einer 3_3-Bahn gebunden ist. Es liegt nahe zu vermuten, daß auch bei Co und Ni analoge Verhältnisse vorliegen und daß der besondere Charakter der Elementgruppe Fe, Co, Ni gerade durch diesen Umstand bedingt ist. Dieser letztere Schluß ist aber natürlich vorläufig unsicher, und eine Entscheidung kann erst durch die Analyse der Spektren der Elemente Co und Ni erreicht werden.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß das Auftreten von Quintett- und Triplettsystemen in Fe-Bogenspektren im Einklange ist mit dem von Sommerfeld[1]) auf Multipletts erweiterten Rydbergschen Wechselsatz, demzufolge im periodischen System beim Übergang von einem Element zum nächsten geradzahlige und ungeradzahlige Multipletts in den Bogenspektren sich abwechseln sollen. Da bei

[1]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **24**, 360, 1923.

Cr ungeradzahlige und bei Mn geradzahlige Multipletts in den Bogenspektren vorhanden sind, so muß man bei Fe ungeradzahlige erwarten.

Schließlich möchten wir noch darauf hinweisen, daß die Aufspaltungen der d-, f- und g-Terme viel größer sind, als man sie sonst für derartige Terme in den Spektren kennt. Wir möchten meinen, daß die Ursache dieser Erscheinung zu suchen ist in dem unabgeschlossenen Charakter der Gruppe der 3-quantigen Elektronen, die zur Folge hat, daß die räumlichen Umlagerungen mit großen Energiedifferenzen verbunden sind. Auch das starke Hervortreten der Kombinationsgruppen (d, d') und (ff') läßt sich wohl von diesem Gesichtspunkte aus verstehen.

Zusammenfassung. Mit einem Quarzrohr von 30 cm Länge, in einem elektrischen Ofen bis zu 1250° erhitzt, werden die Absorptionsspektren von Chrom- und Eisendampf untersucht.

Chrom: Bei 1230° werden die beiden Liniengruppen $\lambda = 4289{,}92$; 4275,01; 4254,52 und $\lambda = 3605{,}49$; 3593,64; 3578,81 Å.-E. in Absorption beobachtet. Es sind dies Hauptserienlinien des Septettsystems. Hierdurch ist sichergestellt, daß der Term $4s$ des Septettsystems dem Normalzustande des Cr-Atoms entspricht, und daß das 24. Elektron des Cr-Atoms in einer 4_1-Bahn gebunden ist.

Eisen: Bei 1230 bis 1250° werden im ganzen 11 Linien in Absorption beobachtet. Es gelingt, die von F. M. Walters im Bogenspektrum des Fe gefundenen 20 Multipletts in ein Niveauschema von Quintett- und Triplettermen zusammenzufassen, wobei sich ergibt, daß sämtliche beobachteten Absorptionslinien von der tiefsten Niveaugruppe $3d_{4,3,2,1,0}$ dieses Schemas ausgehen. Es wird daraus mit großer Wahrscheinlichkeit der Schluß gezogen, daß der Term $3d_4$ dem Normalzustande des Fe-Atoms entspricht und daß das 26. Elektron des Fe-Atoms in einer 3_3-Bahn gebunden ist.

Zum Bau des in dieser Arbeit verwendeten Gitterspektrographen sowie zur Beschaffung der erforderlichen Quarzapparate wurden Mittel verwendet, die teils von der Hoshi-Stiftung, teils vom Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden. Die Spindel des Gitterspektrographen wurde von der Firma G. Kärger, Fabrik für Werkzeugmaschinen, Berlin, geschenkt. Allen Genannten sind wir zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen hatten wir dank dem Entgegenkommen von Herrn Dr. E. Freundlich Gelegenheit, mit

dem im Einsteinturm aufgestellten elektrischen Ofen[1]) einige Absorptionsaufnahmen im Eisendampf zu machen. Hier ist es keine Schwierigkeit, die Temperatur so hoch zu steigern, daß der nötige Dampfdruck vorhanden ist. Die niedrigsten Temperaturen, bei denen im elektrischen Ofen die Absorption bemerkbar wird, liegen aber merklich höher, weil wir hier nicht ein gleichmäßig temperiertes, abgeschlossenes Volumen haben wie bei dem bisher benutzten Quarzrohr, sondern eine Sublimation des Eisens von den heißesten Stellen des Graphitrohres nach den weiter außen liegenden Teilen, die sich auf tieferer Temperatur befinden. Wir haben eine Reihe von Aufnahmen bei 1500 bis 1600° gemacht und konnten dabei die mit dem Quarzrohr erhaltenen Ergebnisse vollauf bestätigen. Auch hier erscheinen bei den niedrigsten Temperaturen zunächst die von uns im Quarzrohr gefundenen Linien, bei etwas höheren Temperaturen (etwa 1600°) gelingt es, die ganzen Multipletts, zu denen diese Linien gehören, in Absorption zu erhalten. Außerdem war es nun leicht, auch weiter ins Ultraviolette bis etwa 2300 Å.-E. vorzudringen. Dabei erhielten wir, wie zu erwarten, bei 1500° die stärksten Linien, bei 1600° das ganze Multiplett 13 in Absorption. Außerdem zeigten sich starke Absorptionslinien in der Gegend von 2447 bis 2491 Å.-E., die übrigens auch in Kings Tabellen enthalten sind. Es gelang leicht, diese Linien in ein neues, von Walters noch nicht angegebenes Multiplett einzuordnen, welches in Absorption wieder von der Niveaugruppe $3\,d_{4,3,2,1,0}$ ausgeht, und als Endbahn eine neue f-Termgruppe des Quintettsystems ergibt. Wir haben dies Multiplett als M 21 in Fig. 2 eingetragen und geben in der folgenden Tabelle 2 das Schema dieses Multipletts.

Tabelle 2.

j	f 5	4	3	2	1 j
4	40257,2 — 337,1 —	40594,3 — 247,6 —	40841,9		
	(2483,28)	(2462,65)	(2447,72)		
		415,9	415,8		
3		40178,4 — 247,7 —	40426,1 — 175,9 —	40602,0	
		(2488,15)	(2472,9)	(2462,19)	
			287,2	288,0	
2			40138,9 — 175,1 —	40314,0 — 112,1 —	40426,1
			(2490,6)	(2479,78)	(2472,9)
				184,1	183,7
1				40129,9 — 112,5 —	40242,4
				(2491,16)	(2484,19)
					90,0
0					40152,4
d					(2489,76)

[1]) Der Ofen ist im Prinzip mit den von King benutzten Öfen identisch und wird bald an anderer Stelle beschrieben werden.

Das Zahlenschema dieses Multipletts ist $1 + 2 + 3 + 3 + 3$.

Die genaue Durchmusterung des ganzen Spektralbereiches 5500 bis 2300 Å.-E. ergab bei 1600° zwar noch einige ganz schwache Absorptionslinien, die sich bisher in unser Niveauschema nicht einordnen lassen, jedoch keine Absorptionslinie, die an Stärke mit den starken Linien der Absorptionsmultipletts vergleichbar wäre. Weiterhin hat King [1]) festgestellt, daß im Spektralbereich von 5507 bis 8200 bei niedrigen Temperaturen keine Absorptionslinien vorhanden sind. Wir sehen in diesen Tatsachen eine weitere Bestätigung unserer Behauptung, daß der Term $3d$ dem Normalzustand des Fe-Atoms entspricht.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, im Januar 1924.

---

[1]) A. King, Astrophysik. Journ. **55**, 380, 1922.

Bemerkungen zu den Arbeiten „Die Dimension der Einsteinschen Lichtquanten“ und „Zur Dynamik des Stoßes zwischen einem Lichtquant und einem Elektron“ von L. S. Ornstein und H. C. Burger[1]).

Von **W. Pauli jr.** in Hamburg.

(Eingegangen am 23. Januar 1924.)

Die Herren L. S. Ornstein und H. C. Burger besprechen in einer Nachschrift ihrer zitierten Arbeiten das Verhältnis dieser Arbeiten zu einer Arbeit des Verfassers[2]). Die betreffenden Ausführungen scheinen uns jedoch in verschiedener Hinsicht einer Berichtigung bedürftig zu sein.

1. Ornstein und Burger geben an, in ihren Arbeiten und in der Arbeit des Verfassers würden „im wesentlichen dieselben Annahmen zugrunde gelegt und dasselbe Resultat erreicht; ohne besondere Hypothese erhält man das Wiensche Strahlungsgesetz“. Wir halten jedoch für das wichtigste Resultat unserer Arbeit die Ermittlung desjenigen Ansatzes für die Häufigkeit der Elementarakte, der nicht nur im Grenzfall $h\nu \gg kT$ das Wiensche, sondern allgemein das Plancksche Strahlungsgesetz ergibt. Die Betrachtungen von Ornstein und Burger beschränken sich dagegen auf den Fall der Gültigkeit des Wienschen Gesetzes.

Andererseits erfolgt bei Ornstein und Burger die Ermittlung der Häufigkeit der Elementarakte der Zerstreuung der Strahlung durch freie Elektronen durch einen Vergleich der betreffenden Quantenprozesse mit dem Zusammenstoß zweier Kugeln, während in der Arbeit des Verfassers eine derartige mechanische Analogie sich nicht findet. Ich war nämlich bestrebt, meine Überlegungen von speziellen Vorstellungen über die Natur der Elementarprozesse möglichst unabhängig zu gestalten. Auf die Frage nach der physikalischen Bedeutung

---

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 345 und 351, 1923.

[2]) Ebenda **18**, 272, 1923. Diese Arbeit wird im folgenden als „l. c.“ zitiert. Wir verwenden hier dieselben Bezeichnungen wie in dieser Arbeit. Insbesondere bedeuten $\mathfrak{G}$, U bzw. Γ, E Impuls und Energie des Elektrons bzw. des Strahlungsquants. Die Werte dieser Größen nach dem Elementarprozeß werden durch den Index 1 bezeichnet. Zwischen $\mathfrak{G}$ und U bzw. Γ und E bestehen die Relationen (9) und (10), l. c.:

$$\frac{E^2}{c^2} - (\Gamma)^2 = 0, \quad \frac{U^2}{c^2} - (\mathfrak{G})^2 = m_0{}^2 c^2.$$

und Berechtigung von mechanischen Versinnbildlichungen und Modellen der Elementarprozesse in der Quantentheorie im allgemeinen brauchen wir hier nicht einzugehen.

2. Wir stellen zunächst für das Folgende die Ergebnisse unserer zitierten Arbeit über die Häufigkeit der in Rede stehenden Elementarprozesse nochmals zusammen. Als Bestimmungsstücke eines Elementarprozesses verwandten wir die Impulse $\mathfrak{G}$ und Γ von Elektron und Strahlung sowie die räumlichen Polarwinkel Θ_0, φ_0, welche die Richtung der Elektronengeschwindigkeit nach dem Prozeß relativ zur Richtung der Elektronengeschwindigkeit vor dem Prozeß im Normalkoordinatensystem [1]) festlegen. Wir betrachten dann solche Prozesse, bei denen diese acht Bestimmungsstücke innerhalb des durch $d\mathfrak{G}\,d\Gamma\,d\Omega_0$ bezeichneten Spielraums liegen [2]). Wird die mittlere Anzahl dieser Elementarprozesse pro Sekunde für ein Elektron gleichgesetzt

$$dN = F\,d\Gamma\,d\Omega_0, \qquad (1)\ [\text{l. c. Gl. (19)}]$$

so ergab sich für die Häufigkeitsfunktion F der Ausdruck

$$F = A\varrho_\nu + B\varrho_\nu\varrho_{\nu_1}, \qquad (2)\ [\text{l. c. Gl. (III)}]$$

worin ϱ_ν und ϱ_{ν_1} die spektralen Strahlungsdichten an den Stellen der Frequenzen ν und ν_1 der Elementarquanten vor und nach dem Prozeß bedeuten und die Relation gilt

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h}{c^3}\,\nu_1^3. \qquad (3)\ [\text{l. c. Gl. (IV)}]$$

Weiter ergab sich aus der Forderung der Kovarianz des statistischen Elementargesetzes (1) gegenüber Lorentztransformationen für A die Form

$$A = \frac{\Psi}{U E^4}. \qquad (4)\ [\text{l. c. Gl. (27)}]$$

Ψ ist hierin eine bloße Funktion der beiden gegenüber Lorentztransformationen invarianten Ausdrücke

$$J_1 = \frac{EU}{c^2} - (\mathfrak{G}\Gamma) = \frac{E_1U_1}{c^2} - (\mathfrak{G}_1\Gamma_1). \qquad (5)\ [\text{l. c. Gl. (22)}]$$

$$J_2 = \frac{E_1U}{c^2} - (\mathfrak{G}_1\Gamma) = \frac{EU_1}{c^2} - (\mathfrak{G}\Gamma_1). \qquad (6)\ [\text{l. c. Gl. (23)}]$$

Der Ausdruck für die Häufigkeit der Elementarprozesse, zu dem wir gelangt sind, enthält also eine unbestimmt gebliebene

---

[1]) Dieses war dadurch definiert, daß in ihm die Summe von Strahlungs- und Elektronenimpuls verschwindet.

[2]) Es ist dabei gesetzt $d\mathfrak{G} = d\mathfrak{G}_x\,d\mathfrak{G}_y\,d\mathfrak{G}_z$, $d\Gamma = d\Gamma_x\,d\Gamma_y\,d\Gamma_z$, $d\Omega_0 = \sin\Theta_0\,d\Theta_0\,d\varphi_0$.

Funktion[1]). Sicher wissen wir von dieser Funktion zunächst nur, daß sie für lange Wellen ($h\nu \ll m_0 c^2$) zu einem Betrag der durch ein anfangs ruhendes Elektron zerstreuten Strahlung führen muß, der mit dem durch die Thomsonsche Formel der klassischen Theorie geforderten Betrag übereinstimmt. Ihre Bestimmung auch für kurzwellige Strahlung von allgemeineren theoretischen Prinzipien aus halten wir für ein noch ungelöstes, wichtiges Problem.

3. Die Ableitung von (4) stützt sich neben dem Energie- und Impulssatz

$$\mathfrak{G} + \Gamma = \mathfrak{G}_1 + \Gamma_1, \quad E + U = E_1 + U_1 \quad (7) \text{ [l. c. Gl. (II)]}$$

und die Frequenzbedingung

$$E = h\nu \quad (8) \text{ [l. c. Gl. (1)]}$$

auf die Transformationsformel

$$\frac{d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1 d\Omega_0^1}{U_1 E_1} = \frac{d\mathfrak{G}\, d\Gamma\, d\Omega}{U E}. \quad (9) \text{ [l. c. Gl. (18)]}$$

Gegen die Herleitung dieser Formel, wie sie in der zitierten Arbeit des Verfassers gegeben ist, erheben nun Ornstein und Burger folgenden Einwand: Die bei Lorentztransformationen gültige Formel $\frac{d\mathfrak{G}'}{U'} = \frac{d\mathfrak{G}}{U}$, die l. c. beim Beweis von (9) benutzt ist, dürfe auf den betrachteten Fall nicht angewendet werden, da hier die die Lorentztransformation bestimmende Geschwindigkeit selbst explizite von $\mathfrak{G}$ abhängig ist. Es ist dies in der Tat ein Punkt, der in unserer Darstellung nicht genügend deutlich hervorgehoben wurde. Wir wollen hier jedoch ausführlich zeigen, daß dieser Umstand die Richtigkeit der Formel (9) nicht beeinträchtigt.

Zu diesem Zweck führen wir zunächst als unabhängige Variablen unter Beibehaltung der Größen $\mathfrak{G}$, Θ_0, φ_0 statt Γ die Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$ des Normalkoordinatensystems relativ zum ursprünglichen Koordinatensystem ein. Nach l. c. S. 275 ist $\mathfrak{w}$ gegeben durch

$$\mathfrak{w} = \frac{c^2(\mathfrak{G} + \Gamma)}{E + U}. \quad (10)$$

[1]) Da diese Funktion auch die Elektronenenergie U enthält, braucht die in Rede stehende Wahrscheinlichkeit gemäß (4) keineswegs umgekehrt proportional zu U zu sein, wie es Ornstein und Burger aus (4) folgern und „aus physikalischen Gründen sehr schwer verständlich" finden. Ferner ist zu beachten, daß der Nullpunkt von U so festgelegt ist, daß die Energie des ruhenden Elektrons gleich $m_0 c^2$ wird. (Vgl. l. c. Anm. 1, S. 275. Solange man sich auf Größen erster Ordnung in v/c beschränkt, wie es z. B. Ornstein und Burger in der ersten der zitierten Arbeiten tun, kann also U als konstant angesehen werden).

Wir haben also die Funktionaldeterminante $\frac{\partial(\mathfrak{w}_x, \mathfrak{w}_y, \mathfrak{w}_z)}{\partial(\Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z)}$ zu berechnen, worin die Differentiationen bei festem $\mathfrak{G}$ (also auch festem U) zu vollführen sind. Beachtet man die Abhängigkeiten zwischen E und Γ[1]), so erhält man durch eine elementare Rechnung

$$\frac{\partial(\mathfrak{w}_x, \mathfrak{w}_y, \mathfrak{w}_z)}{\partial(\Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z)} = \left(\frac{c^2}{E+U}\right)^3 \cdot \left|1 - \frac{(\mathfrak{w}\Gamma)}{E}\right|$$

$$= \frac{c^6}{(E+U)^4 E} \cdot [E(E+U) - c^2(\mathfrak{G}+\Gamma)\Gamma] = \frac{c^6}{E} \cdot \frac{EU - c^2(\mathfrak{G}\Gamma)}{(E+U)^4}. \quad (11)$$

Also folgt

$$\frac{c^6}{E} \cdot \frac{EU - c^2(\mathfrak{G}\Gamma)}{(E+U)^4} d\mathfrak{G} d\Gamma d\Omega_0 = d\mathfrak{G} d\mathfrak{w} d\Omega_0 \quad (12)$$

und ebenso gilt offenbar

$$\frac{c^6}{E_1} \cdot \frac{E_1 U_1 - c^2(\mathfrak{G}_1 \Gamma_1)}{(E_1 + U_1)^4} \cdot d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1 d\Omega_0{}^1 = d\mathfrak{G}_1 d\mathfrak{w}_1 d\Omega_0{}^1, \quad (13)$$

worin analog zu (10) gesetzt ist:

$$\mathfrak{w}_1 = \frac{c^2(\mathfrak{G}_1 + \Gamma_1)}{E_1 + U_1}. \quad (10a)$$

Unsere Aufgabe ist also nunmehr zurückgeführt auf die Bestimmung des Verhältnisses von $d\mathfrak{G} d\mathfrak{w} d\Omega_0$ und $d\mathfrak{G}_1 d\mathfrak{w}_1 d\Omega_0{}^1$. Diese läßt sich aber leicht und völlig streng erledigen. Denn zunächst gilt unabhängig vom Wert von $\mathfrak{G}$ nach l. c. Gl. (16) $d\Omega_0 = d\Omega_0{}^1$ und nach (7) und (10), auch $d\mathfrak{w} = d\mathfrak{w}_1$, also ist

$$\frac{\partial(\mathfrak{G}_1, \mathfrak{w}_1, \Theta_0{}^1, \varphi_0{}^1)}{\partial(\mathfrak{G}, \mathfrak{w}, \Theta_0, \varphi_0)} = \frac{\partial(\mathfrak{G}_{1x}, \mathfrak{G}_{1y}, \mathfrak{G}_{1z})}{\partial(\mathfrak{G}_x, \mathfrak{G}_y, \mathfrak{G}_z)},$$

wobei in der letzteren Funktionaldeterminante die Differentiationen bei festem $\mathfrak{w}$, Θ_0 und φ_0 auszuführen sind. Wie l. c. bewiesen, wird nun der Übergang von den Größen vor dem Prozeß zu den durch den Index 1 bezeichneten Größen nach dem Prozeß durch eine Lorentztransformation vermittelt, deren Parameter gerade durch $\mathfrak{w}(= \mathfrak{w}_1)$, Θ_0 und φ_0 eindeutig festgelegt sind. Bei festem $\mathfrak{w}$, Θ_0 und φ_0 haben wir es also mit einer völlig bestimmten und festen Lorentztransformation zu tun und dürfen die Relation $\frac{d\mathfrak{G}}{U} = \frac{d\mathfrak{G}'}{U'}$

---

[1]) Vgl. die Relationen in Anm. 2, S. 261, aus denen folgt $\frac{\partial E}{\partial \Gamma_x} = \frac{c^2 \Gamma_x}{E}$, und entsprechende Gleichungen für die y- und z-Komponenten. Die Ausrechnung der betreffenden Determinante wird ferner durch die Bemerkung erleichtert, daß es genügt, diese für $\Gamma_y = \Gamma_z = 0$ durchzuführen.

unbedenklich anwenden. Der Wert der zuletzt angeschriebenen Funktionaldeterminante ist also $\frac{U_1}{U}$ und es folgt

$$\frac{1}{U_1}\, d\mathfrak{G}_1\, d\mathfrak{w}_1\, d\,\Omega_0{}^1 = \frac{1}{U}\, d\mathfrak{G}\, d\mathfrak{w} d\Omega_0. \tag{14}$$

Aus (12), (13) und (14) ergibt sich endlich

$$\frac{c^6}{E_1 U_1} \cdot \frac{E_1 U_1 - c^2(\mathfrak{G}_1 \Gamma_1)}{(E_1 + U_1)^4}\, d\mathfrak{G}_1\, d\Gamma_1\, d\,\Omega_0{}^1$$
$$= \frac{c^6}{EU} \cdot \frac{EU - c^2(\mathfrak{G}\Gamma)}{(E+U)^4}\, d\mathfrak{G}\, d\Gamma\, d\,\Omega, \tag{15}$$

was mit Rücksicht auf (5) und (7) mit (9) identisch ist.

4. An der Richtigkeit der Relation (9) und folglich auch der Forderung (4) ist also nicht zu zweifeln. Jedes mechanische Modell für den Elementarprozeß, das mit dem Relativitätsprinzip im Einklang ist, muß also zu einer Häufigkeitsfunktion für diese Prozesse führen, die unter die allgemeine Form (4) fällt. Natürlich wird sich dabei für ein bestimmtes mechanisches Modell eine bestimmte Spezialisierung der Funktion Ψ ergeben.

Bei dem Modell von Ornstein und Burger ist von diesen Verfassern die Berechnung einer zu (9) analogen Funktionaldeterminante bisher nur mit Vernachlässigung von höheren als ersten Potenzen des Quotienten Elektronengeschwindigkeit durch Lichtgeschwindigkeit durchgeführt worden (in der ersten der zitierten Arbeiten). Die dort benutzten Variablen sind überdies andere, als die in unserer Arbeit verwendeten. Wir halten es deshalb nach den bisherigen Rechnungen von Ornstein und Burger noch nicht für entschieden, daß ihr Modell der Forderung (4) widerspricht; wir möchten sogar das Gegenteil für wahrscheinlicher halten.

Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen.

Von S. J. Wawilow in Moskau.

(Eingegangen am 23. Januar 1924.)

Entsprechend dem von E. Warburg eingeführten Begriffe der photochemischen Ausbeute nennen wir den Bruchteil der gesamten absorbierten Strahlung, welche in die Energie der sekundären Fluoreszenzstrahlung verwandelt wird, „Fluoreszenzausbeute" und bezeichnen sie weiter unten mit k.

Für die Resonanzstrahlung in verdünnten Gasen, Hg- und Na-Dampf, wurde diese Größe von Wood und Dunoyer[1]) geschätzt, für ionisiertes Helium im Ultrarot von Paschen genau bestimmt[2]). In diesem Falle erwies sich k als sehr nahe zu Eins.

Im Falle der Fluoreszenz der festen Körper und Flüssigkeiten, insbesondere der Farbstofflösungen, ist die experimentelle Bestimmung von k durch die Breite von Absorptions- sowie Fluoreszenzbanden und durch die Stokessche Verschiebung erschwert. Deswegen vielleicht wurde k für flüssige Körper, soweit uns bekannt ist, noch in keinem Falle ermittelt. Man beschränkte sich auf den photometrischen Vergleich der Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren im Falle desselben fluoreszierenden Stoffes, oder auf ganz subjektiver Schätzung „hell", „prachtvoll", „schwach" usw. beim Vergleich von verschiedenen Stoffen. Es ist uns nur der Nutzeffekt, d. h. das Verhältnis der Energie der sekundären Strahlung zur Energie des einfallenden Lichtes, in wenigen Fällen der Größenordnung nach bekannt. Helmholtz[3]) hatte den Nutzeffekt im ultravioletten Lichte für Chinin-Wasserlösung zu $^1/_{1200}$ geschätzt, E. Wiedemann[4]) fand den Bruchteil $^1/_{22}$ für den Nutzeffekt der phosphoreszierenden Balmainschen Leuchtfarbe.

In der vorliegenden Mitteilung ist eine einfache Methode der angenäherten Bestimmung von k beschrieben und auch die Ergebnisse der entsprechenden Messungen für einige fluoreszierende Körper zusammengestellt.

Was den theoretischen Wert von k betrifft, so kann man darüber nur weniger voraussagen. Die wirklichen Verhältnisse im flüssigen

---

[1]) R. W. Wood, La structure de la matière (Seconde conseil de Solvay), S. 307, 1921.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914.

[3]) H. v. Helmholtz, Handbuch der physiol. Opt. (3. Aufl.) **2**, 94, 1911.

[4]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**, 229, 1889.

Zustande sind uns schlecht bekannt, wir wissen gar nichts Bestimmtes über die Struktur der komplexen Moleküle, die Verteilungsgesetze der strahlenden und strahlungslosen Übergänge der Moleküle von einem stationären Zustande zum anderen sind selbst im Falle von verdünnten einfachen Gasen nur empirisch bekannt. Wenn man sich vorstellt, daß einem Quantenabsorptionsakte ($h\nu_1$), in einigen Fällen wenigstens, ein Fluoreszenzakt $h\nu_2$ entspricht und die übrig bleibende Energie $h(\nu_1 - \nu_2)$ in andere Formen umgesetzt wird, so kann man ganz allgemein behaupten, daß

$$k \leqq \frac{\nu_1}{\nu_2} \tag{1}$$

ist. Identifiziert man ν_1 und ν_2 mit den entsprechenden Werten von Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaxima, so erhält man zum Beispiel für Fluorescein

$$k \leqq 0{,}94.$$

Andererseits sind, vom Standpunkte der klassischen Vorstellung über die „echte" thermische Absorption, wie sie z. B. von Lorentz entwickelt wurde, in der Flüssigkeit die Verhältnisse für eine thermische Verwandlung der absorbierten Lichtenergie offenbar besonders günstig, und dementsprechend

$$k \ll 1.$$

Die Messung von k kann jedenfalls unsere empirische Kenntnisse über den molekularen Zustand von Flüssigkeiten und über den Mechanismus der Fluoreszenz in wichtiger Richtung erweitern.

Methode. Die von uns verwendete Methode ist eine mehr quantitative Abart der Methode, die schon von Wood und Dunoyer[1]) zur Ermittlung von k der Na-Resonanzstrahlung gebraucht wurde. Die Fluoreszenz einer Flüssigkeit, die sich in einer plan-parallelen Küvette befindet, wird mit der zerstreuten Strahlung einer matten weißen Oberfläche verglichen, deren Albedo wenig von 1 verschieden ist und die angenähert dem Lambertschen Gesetze folgt. Es sei die Energie des erregenden parallelen Lichtbündels, die in einer Sekunde auf die Einheit der matten Oberfläche, sowie der Küvette fällt, im Wellenintervalle $d\lambda$ $J_\lambda . d\lambda$. Von dieser Energie ist der Bruchteil α_λ von der Flüssigkeit absorbiert. Die gesamte absorbierte Lichtenergie ist also

$$A = \int J_\lambda . \alpha_\lambda . d\lambda; \tag{2}$$

die Integration erstreckt sich auf das Gebiet der entsprechenden Absorptionsbande.

---

[1]) R. W. Wood, l. c.

Wenn man von Brechungen und inneren Reflexionen absieht, so strahlt ein Element der fluoreszierenden Oberfläche gleichmäßig in allen Richtungen vorwärts und rückwärts [Lommelsches Gesetz[1])]. Macht man die Beobachtung in normaler Richtung zur strahlenden fluoreszierenden Oberfläche, so sind natürlich alle Korrektionen auf die innere Reflexion und Brechung ausgeschlossen. Wir bezeichnen mit $e_{f,\lambda}$ die Energie im Wellenintervalle λ, $\lambda + d\lambda$, die auf Quadratzentimeter/Sekunde in normaler Richtung auf die Beobachtungsstelle fällt; es sei weiter r der Abstand von der strahlenden Oberfläche, ϑ und φ zwei Winkel, die wie üblich die Richtung des Strahles bestimmen. Dann wird die gesamte Fluoreszenzenergie in allen Richtungen $E_{f,\lambda}$ auf folgende Weise ausgedrückt:

$$E_{f,\lambda} = 2\, e_{f,\lambda} \cdot r^2 \int_0^{\pi/2} \sin\vartheta \cdot d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi\, e_{f,\lambda} \cdot r^2. \tag{3}$$

Der entsprechende Differentialausdruck ist wegen der inneren Reflexionen und Brechungen nur für eine normale Richtung gültig. Für die Lambertsche matte Fläche erhält man dementsprechend:

$$E_{L,\lambda} = e_{L,\lambda} r^2 \int_0^{\pi/2} \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta \cdot d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi\, e_{L,\lambda} \cdot r^2. \tag{4}$$

Die fluoreszierende und zerstreuende Fläche liegen nebeneinander; durch eine achromatische Linse wird ihr Bild auf die Spalte des König-Martensschen Spektralphotometers geworfen. Man bestimmt in üblicher Weise das Verhältnis

$$\frac{e_{f,\lambda}}{e_{L,\lambda}} = R_\lambda, \tag{5}$$

nach (3) und (4) ist $E_{f,\lambda} = 4\, E_{L,\lambda} \cdot R_\lambda$. Wenn die Albedo gleich 1 ist, so wird $E_{L,\lambda} = J_\lambda$, d. h. $E_{f,\lambda} = 4\, J_\lambda \cdot A_\lambda$. Die gesamte Energie der Fluoreszenz wird dementsprechend:

$$F = \int E_{f,\lambda} \cdot d\lambda = 4 \int J_\lambda \cdot R_\lambda \cdot d\lambda, \tag{6}$$

und nach (2) und (6)

$$k = \frac{F}{A} = \frac{4 \int J_\lambda \cdot R_\lambda \cdot d\lambda}{\int J_\lambda \cdot \alpha_\lambda \cdot d\lambda}. \tag{7}$$

Die auf solche Weise bestimmte Fluoreszenzausbeute hat denselben Wert für ein beliebiges Wellenintervall des erregenden Lichtes, wenn k von der Wellenlänge desselben unabhängig ist, was für einige

[1]) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **4**, 973 ff., 1908.

fluoreszierende Farbstoffe von uns nachgewiesen wurde[1]). Außerdem ist vorausgesetzt, daß die Energieverteilung im Fluoreszenzspektrum auch von der Wellenlänge des erregenden Lichtes unabhängig ist, was von Nichols und Merritt[2]) gezeigt wurde. Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, hat k (7) nur eine mittlere Bedeutung.

Für die Herstellung einer matten weißen Oberfläche wurde Magnesiumoxyd durch Abbrennen eines Magnesiumbandes auf eine dünne Milchglasplatte aufgetragen. Für jede Messung wurde die Platte neu hergestellt. Die Beleuchtung der fluoreszierenden Schicht und der zerstreuenden Platte geschah unter 10° bzw. 30°. Die Abweichungen der Magnesiumoxydoberfläche vom Lambertschen Gesetze wurden von Thaler[3]) bestimmt. In der Tabelle 1 sind die Thalerschen Zahlen für den Fall eines Incidenzwinkels $i = 30°$ zusammengestellt. Die Zahlen sind die relativen Intensitäten bei verschiedenen Beobachtungsrichtungen (Winkel e mit der Normale zur Oberfläche) dividiert durch den Kosinus dieses Winkels. Es müßten diese Zahlen im Falle der Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes sämtlich gleich 1 sein.

Tabelle 1 ($i = 30°$).

e Grad	J	e Grad	J	e Grad	J
80	0,69	10	0,93	50	0,87
70	0,81	0	—	70	0,84
50	0,93	10	0,91	80	0,83
30	1,00	30	0,90		

Die größten Abweichungen liegen im Gebiete der großen Emanationswinkel (70° bis 80°). Die Zerstreuung in der wirklichen Beobachtungsrichtung der Normale ist also beinahe 10 bis 15 Proz. größer, als im Falle einer idealen Lambertschen Fläche. In erster Annäherung nehmen wir an, daß dieser Umstand durch die Abweichung der Albedo des Magnesiumoxyds von 1 beinahe kompensiert ist.

Als Lichtquelle wurde die Halbwattlampe (200 K., 110 V) benutzt. Die Verteilung der Energie im Spektrum des erregenden Lichtes wurde spektralphotometrisch durch Vergleich mit der Hefnerkerze

---

[1]) S. I. Vavilov, Phil. Mag. **43**, 307, 1922.

[2]) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence, S. 9, 1912.

[3]) F. Thaler, Ann. d. Phys. **11**, 1008, 1903. Vgl. auch G. P. Woronkoff u. G. J. Pokrowski, ZS. f. Phys. **20**, 358, 1924.

bestimmt. Diese Verteilung wird gut durch folgende Gleichung der „grauen Strahlung“ wiedergegeben:

$$I_\lambda = Q \cdot \lambda^{-5} e^{-\frac{6{,}14}{\lambda}}$$ [1])

(λ in Mikronen). Im allgemeinen spielt die Genauigkeit der Messung der Energieverteilung keine große Rolle, da I_λ unter dem Integralzeichen in (7) im Zähler und Nenner als Faktor eintritt.

Die Absorptionskurve wurde mit demselben Spektralphotometer ermittelt. Durch eine einfache Vorrichtung konnte man leicht ohne Wegnehmen der Küvette und der zerstreuenden Platte unmittelbar von Fluoreszenzmessungen zu Absorptionsmessungen übergehen. Wegen der Schiefheit des einfallenden Lichtbündels wurde die Absorption natürlich auch in derselben Lage der Küvette bestimmt.

Die Genauigkeit der Messungen von R_λ (5) war wegen der Beimischung des zerstreuten Lichtes zur Fluoreszenz nicht groß, so daß anstatt (5) die Größe

$$\frac{e_{f,\lambda+a}}{e_{L,\lambda}} = R'_\lambda$$

gemessen wurde. Aber es ist leicht, die entsprechende Korrektion einzuführen. Die Fluoreszenzkurve fällt an der kurzwelligen Seite sehr schnell ab, so daß man das Verhältnis $\frac{a}{e_{L,\lambda}}$ bestimmen kann, das von der Wellenlänge unabhängig ist. Durch Subtraktion dieser Größe von R'_λ erhält man R_λ (5).

An den unten zusammengestellten Ergebnissen haben wir keine Korrektion wegen der Absorption der Fluoreszenz in der Lösung angebracht. Bei gebrauchten verdünnten Lösungen ist diese Korrektion wegen der Stokesschen Verschiebung unbedeutend. Ebenso ist keine Korrektion wegen der Reflexion des Lichtes von den gläsernen Wänden der Küvette eingeführt. Wir nehmen in erster Annäherung an, daß die oben angedeuteten Abweichungen vom Lambertschen Gesetze, die Abweichungen der Albedo von 1, die Reflexion des erregenden Lichtes von der Küvette und die Absorption des Fluoreszenzlichtes in der Lösung sich einander kompensieren. Diese Annahme kann natürlich sehr leicht zu einem systematischen Fehler von 10 bis 20 Proz. der gemessenen Größe k führen.

Es wurden während der Arbeit verschiedene Küvetten von 0,03 bis 1 cm gebraucht. Die Integration (7) wurde graphisch mit dem Amslerschen Planimeter ausgeführt.

[1]) Diese Formel ist in guter Übereinstimmung mit Messungen, die vor drei Jahren im Zusammenhang mit unserer anderen Arbeit ausgeführt wurden (S. J. Vavilov, l. c., S. 314). Aus Versehen ist in dieser Abhandlung in Formel (10) im Exponent der Faktor 2,3 weggelassen.

Im Zusammenhang mit der oben beschriebenen Methode und der Formel (7) kann man folgende Bemerkung zu den Ergebnissen von Wood und Dunoyer[1]) im Falle von Resonanzstrahlung des Na-Dampfes machen. Diese Forscher beleuchteten den Na-Dampf mit Resonanzstrahlung desselben und indem sie die neue Strahlung mit dem Lichte, das vom weißen Papier zerstreut wurde, verglichen, fanden sie, daß die Intensität genau gleich wurde.

Es scheint uns, daß man daraus noch nicht schließen kann, daß k sehr nahe an 1 liegt. Das Lommelsche Gesetzt ist in diesem Falle offenbar nicht gültig, da, wenn man das weiße Papier, als Lambertsche Fläche betrachtet, k nach (5) gleich 4 wird! Wenn aber die Absorption der Resonanzstrahlung im Na-Dampf so stark ist, daß man von regelmäßiger metallischer Reflexion sprechen kann, so wird das Verhältnis der Intensität des Na-Dampfes und der weißen Oberfläche vom Abstande des Beobachters abhängen. Jedenfalls bleibt k deshalb noch unbestimmt genug.

Ergebnisse. Sie sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Konzentration der Farbstoffe wurde von 10^{-5} bis 10^{-6} g/cm³ variiert. Die Zahlen von k beanspruchen keine große Genauigkeit. Außer den oben erwähnten wahrscheinlichen systematischen Fehlern, schwankten die Werte von k bei verschiedenen Messungen um 10 bis 15 Proz.

Tabelle 2.

Farbstoff	Firma	Lösungsmittel	F_m mμ	A_m mμ	$\Delta\lambda$ mμ	K
Fluorescein . . .	Ferrein	Wasser	492	515	23	0,80
„ . . .	„	Meth.-Alk.	496	520	24	0,74
„ . . .	„	Äthyl-Alk.	502	525	23	0,66
Magdala-Rot . . .	—	„	564	585	21	0,54
Rhodamin Sch. G .	Bayer	Wasser	523	545	22	0,50
Rhodamin 5 G . .	„	„	530	553	23	0,37
Rhodamin B . . .	„	„	556	578	22	0,25
Eosin bl.	„	„	520	543	23	0,15
Acridin rot	—	„	542	565	23	0,08
Erythrosin	Bad. Soda-An.-F.	„	525?	547	22	$< 0{,}02$ (?)
Uranglas	—	Glas	488	514 (?)	26	0,23

Wir bekommen also das unerwartete Ergebnis, daß im Falle der typischen fluoreszierenden Farbstoffe k nicht sehr von 1 verschieden ist und im Falle von Fluorescein selbst sehr nahe bei 1 liegt, im Widerspruch mit der klassischen Vorstellung über die thermische Absorption. Wir beabsichtigen, in nächster Zeit die Werte von k, besonders im Falle von Fluorescein, genauer zu messen.

[1]) R. W. Wood, l. c.

Während dieser Arbeit wurden nebenbei auch verschiedene andere Beobachtungen gemacht, über die wir in einer anderen Mitteilung näheres berichten wollen. Die Verteilung der Energie in den Fluoreszenzspektren von verschiedenen Stoffen erwies sich immer von derselben Form, wie sie zum ersten Male von Nichols und Merrit[1]) gemessen wurde, mit einem steilen Abfall an der kurzwelligen Seite und einem langsamen an der roten Seite. In der Tabelle 2 sind durch F_m bzw. A_m die Wellenlängen der Maxima der Fluoreszenz- bzw. der Absorptionskurven bezeichnet. Man sieht, daß die entsprechende Differenz $\Delta\lambda$ von ungefähr 23 mμ in allen Fällen beinahe dieselbe ist. Die Maxima der Kurven sind nicht sehr stark ausgesprochen, so daß ein Fehler von 2 bis 3 mμ immer möglich ist. Dieselbe Gesetzmäßigkeit wurde von uns auch bei manchen anderen Farbstoffen gefunden. Es ist merkwürdig, daß auch im Uranglas $\Delta\lambda$ nicht sehr von dem der Farbstoffe verschieden ist.

Einige Versuche wurden auch mit sehr konzentrierten Lösungen (von 10^{-3} bis 10^{-4} g/cm^3) in dünnen Küvetten (0,3 mm) ausgeführt. In Übereinstimmung mit Beobachtungen von anderen Forschern fällt k sehr stark mit der Konzentration ab und das Absorptionsspektrum verändert sich in manchen Beziehungen. Außer dem Absorptionsmaximum, das in verdünnten Lösungen stark ausgesprochen ist, erscheint ein zweites Maximum an der kurzwelligen Seite der Absorptionskurve. Dieses Maximum wächst immer bei Vergrößerung der Konzentration und das erste Maximum verschwindet allmählich. Es ist noch eine offene Frage, ob den beiden Teilen dieser verstümmelten Absorptionskurve derselbe Wert von k entspricht. Die Untersuchung dieser Aufgabe ist im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es ist eine spektralphotometrische Methode beschrieben, die die Fluoreszenzausbeute in erster Annäherung zu bestimmen erlaubt.

2. Einige Ergebnisse der entsprechenden Messungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß im Falle von Fluorescein $k = 0{,}80$ ist und die absorbierte Strahlung beinahe ganz in sekundäre Strahlung umgesetzt wird.

3. Es sind andere Beobachtungen kurz angedeutet.

Vorstehende Arbeit wurde in dem unter Leitung des Herrn Prof. P. P. Lazareff stehenden physikalischen Laboratorium des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts ausgeführt.

[1]) E. L. Nichols und E. Merritt, Studies in luminescence, S. 186, 1912.

Über die Emission von positiven Ionen durch heiße Salze.

Von **O. Gossmann** in Münster i. W.

(Eingegangen am 12. Februar 1924.)

Wie G. C. Schmidt und R. Walter[1]) nachgewiesen haben, senden die Halogensalze des Cadmiums und Zinks bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nur positive Ionen aus. Der Zweck der vorliegenden, auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt unternommenen Arbeit war, eine größere Anzahl von Salzen auf ihre Emissionsfähigkeit zu untersuchen und festzustellen, wovon diese abhängt. Die Versuchsanordnung war der in der oben zitierten Arbeit auf S. 583 abgebildeten ähnlich. Ein Draht, auf den etwas Salz gebracht war, wurde erhitzt; gleichzeitig wurden durch eine angelegte Spannung die Ionen fortgetrieben und auf einem den Draht umgebenden, mit dem Elektrometer verbundenen Zylinder aufgefangen. Durch eine Pumpe konnte die Luft entfernt und so die Messungen bei verschiedenen Drucken ausgeführt werden. $MnCl_2$, $SbCl_3$, NaF, $NaNO_2$, KJ, KCl, $CoCl_2$ sandten bis etwa 450° keine Ionen aus; dagegen war dies der Fall bei CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, $Cd(NO_3)_2$, ZnJ_2, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, AlF_3, $MgCl_2$, CaF_2, $AlCl_3$, NH_4J, NH_4Br, NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3, und zwar wurden innerhalb der Beobachtungstemperaturen nur positive Ionen emittiert. Die Leitfähigkeit änderte sich mit der Zeit bei allen diesen Substanzen in ähnlicher Weise, wie das bereits früher für die Cd-, Zn-, Al- und Fe-Halogensalze festgelegt worden ist, d. h. es nimmt die Leitfähigkeit im allgemeinen anfangs mit der Zeit zu, erreicht nach kurzer Zeit ein Maximum, um dann anfangs schnell und nachher langsam zu fallen. Schließlich wird ein Gleichgewicht erreicht, bei welchem der Strom längere Zeit ziemlich konstant bleibt. Ob die Substanz auf Nickel- oder Platindrähten erhitzt wird, hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Form der Kurve; dagegen findet die Emission beim Platin bei um ungefähr 30° niedrigeren Temperaturen statt als beim Nickel. Zusätze von Jod oder Brom zu den Halogensalzen steigern die Emissions-

[1]) G. C. Schmidt und R. Walter, Ann. d. Phys. **72**, 565, 1923.

fähigkeit, überschüssiges metallisches Cadmium oder Zink setzt sie herab. Bei Zunahme der angelegten EMK nimmt anfangs die Stromstärke geradlinig zu, darauf tritt Sättigung ein und bei noch größerer EMK wieder Zunahme der Stromstärke infolge von Stoßionisation. Die Emission der positiven Ionen beginnt bei ungefähr — 1,3 Volt, und scheint diese Zahl unabhängig davon zu sein, welches Salz auf den Draht gebracht ist. Da augenblicklich noch die Bestimmung der Größe $e\,m$ für die hier untersuchten Salze im Gange ist, so möge die Erklärung der gefundenen Tatsachen bis nach Vollendung dieser Arbeit aufgeschoben werden.

Münster i. W., Physikal. Institut, Januar 1924.

Über Lichtstrahlung und Gesamtstrahlung des Wolframs.

Von **E. Lax** und **M. Pirani** in Berlin.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1924.)

Wenn es möglich ist, das Emissionsvermögen eines Stoffes mit genügender Genauigkeit für alle in Betracht kommenden Temperaturen und Wellenlängen experimentell festzulegen, so kann die Beziehung zwischen der von ihm für die Flächeneinheit ausgestrahlten Lichtmenge (in sphärischen Hefnerkerzen) einerseits, der Gesamtenergie (in Watt) andererseits und der Temperatur aufgestellt werden. Das heißt, die Größen HK_0/mm^2 und W/mm^2 sind bei gleichbleibenden Bedingungen eindeutige Funktionen der Temperatur, ebenso die aus ihnen abgeleitete Größe W/HK_0[1]) (in der die Oberflächengröße nicht mehr vorkommt), die man in der Glühlampentechnik „spezifischer Verbrauch“ für die betreffende Temperatur des Leuchtkörpers nennt.

Sind diese Zusammenhänge für ein Material bei bestimmten Bedingungen (z. B. für Vakuum) einmal festgelegt, so kann man Glühlampen unter gewissen Voraussetzungen, die sich aus folgendem ergeben werden, als Temperaturnormalien verwenden, indem man zugleich ihre Lichtstärke und Energie mißt. Die vielfache Anwendbarkeit dieser einfachen Temperaturbestimmungsmethode bewirkt, daß sich bereits eine Anzahl von Forschern damit beschäftigt hat. Insbesondere hat man für das wichtigste der hier zurzeit in Betracht kommenden Materialien, das Wolfram, den Zusammenhang zwischen HK_0/mm^2, W/mm^2, W/HK_0 und schwarzer und wahrer Temperatur untersucht.

Wie Tabelle 1 und 2 zeigen, sind sowohl bei den Bestimmungen des Absorptionsvermögens wie bei der des Zusammenhanges von Licht, Energie und Temperatur ziemlich große Unterschiede in den Ergebnissen vorhanden. Besonders die aus Tabelle 2 sich ergebenden Abweichungen, welche nach Umrechnung auf die gleiche Temperaturskala und teilweise auf gleiches Absorptionsvermögen noch verbleiben, sind noch nicht geklärt. Als einer der Gründe für die Abweichungen könnte die Verschiedenheit der Oberflächenbeschaffenheit des gerade untersuchten Materials in Betracht kommen.

---

[1]) W/HK_0 entspricht 0,080 W/HLm und 0,088 W/Lm (amerikanische Einheiten).

Tabelle 1. Absorptionsvermögen von Wolfram.

Wellenlänge in μ	Temperatur absolut	A_λ	Beobachter
0,64	1200—2500	0,51	Pirani und Meyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 681, 1912.
0,64	1200—1700	0,46—0,48	Pirani, Phys. ZS. **13**, 753, 1912.
—	Zimmertemp.	0,48	Coblentz, Bull. Bur. Stand. **7**, 197, 1913.
0,658	1273	0,45	Mendenhall u. Forsythe, Astroph. Journ. **37**, 380, 1913.
	2773	0,46	
0,667	1400—2000	0,46	Langmuir, Phys. Rev. **6**, 138—157, 1915.
0,537	1400—2000	0,48	
0,647	Glühtemp.	0,489	Henning u. Heuse, ZS. f. Phys. **16**, 63, 1923.
0,536	„	0,488	
0,54	1800	0,452	Hulburt, Bull. Nela Res. Lab. **1**, 336, 1922.
	2800	0,465	
0,48	1800	0,488	
	2800	0,465	
0,665	300	0,47	Worthing, ZS. f. Phys. **22**, 9, 1924.
	1000	0,456	
	2000	0,435	
	3000	0,415	

[Die Werte von Pirani und Meyer sind sowohl bezüglich der Temperaturskale, wie auch bezüglich A_λ umgerechnet, die Werte von Langmuir, Dows und Brown, Hyde, Worthing, Forsythe nur bezüglich der Temperaturskale.

Die Werte Spalte 3 sind aus einer kleinen Kurve abgelesen und sind infolgedessen mit Ablesefehlern behaftet.]

Wie mit einem kleinkristallinischen Wolframrohr (Korngröße etwa 0,001 bis 0,01 mm) angestellte Versuche zeigen, ließ sich je nach der Rauheit der Oberfläche, z. B. im Rot, ein Emissionsvermögen von 0,43 bis 0,67 feststellen (0,43 für äußerst blank poliertes, 0,67 für absichtlich stark aufgerauhtes, mattiertes Rohr). Auch an Wolframfäden mit verschieden rauher Oberfläche hat Worthing [1]) bis zu 50 Proz. abweichende Emissionsvermögen festgestellt.

Da bei Messungen an Drähten die Bestimmung des Absorptionsvermögens an dem benutzten Draht selbst nicht möglich ist, so muß man versuchen, anderweitig das Absorptionsvermögen von Material gleicher Beschaffenheit zu bestimmen und an dem Drahte auf seine Richtigkeit zu prüfen.

Das Absorptionsvermögen wurde im Rot und Grün an einem Wolframrohr, dessen Kristallgröße der des Drahtes entsprach, gemessen. Die erhaltenen Durchschnittswerte wurden für den Draht

[1]) Worthing, Phys. Rev. **10**, 377, 1917.

Tabelle 2.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Tw	W/HK_0					W/mm^2	HK_0/mm^2	
	Pirani u. Meyer [1]) unkorr.	Langmuir [2])	Dows u. Brown [3])	Hyde [4]) korrig.	Hyde [4]) unkorr.	Worthing [5])	Forsythe [6])	Gewonnen aus 4 u. 6
1700	17,95	16,60	—	14,7	17,1	0,1076	—	—
1750	14,0	13,05	12,5	11,50	13,1	—	—	—
1800	10,4	9,95	9,0	8,95	9,90	—	0,0141	—
1850	8,65	7,90	7,1	7,10	7,85	—	—	—
1900	6,95	6,36	5,58	5,63	6,45	0,187	—	0,0332
1950	5,65	5,25	4,62	4,62	5,23	—	—	—
2000	4,55	4,35	3,88	3,80	4,29	0,240	0,0560	0,0631
2050	3,80	3,65	3,27	3,19	3,58	0,270	—	0,0846
2100	3,19	2,97	2,78	2,69	3,03	0,302	—	0,112
2150	2,69	2,55	2,37	2,30	2,57	0,339	—	0,147
2200	2,26	2,23	2,05	1,97	2,20	0,378	0,1675	0,192
2250	1,96	1,93	1,75	1,70	1,89	0,420	—	0,247
2300	1,68	1,67	1,55	1,49	1,66	0,470	—	0,315
2350	1,40	1,48	1,38	1,31	1,45	0,517	—	0,395
2400	1,25	1,32	1,22	—	—	—	0,417	—
2500	0,98	1,05	—	—	1,03	—	0,63	—
2600	0,77	0,86	—	—	0,84	—	0,925	—
2700	0,61	0,72	—	—	0,7	—	1,307	—
2800	0,50	0,61	—	—	0,58	—	1,840	—

benutzt. Zwei Kontrollmöglichkeiten waren bei Messungen am Draht vorhanden:

1. Es mußte sich bei Einstellung im Rot und Grün der zu dieser Temperatur gehörende Gradunterschied: Grün-Rot ergeben (gleiches A_λ, gleiche wahre Temperatur);

2. liegt eine Kontrolle der Temperaturangaben in dem Zusammenhang HK_0/mm^2 und der wahren Temperatur. Die gemessenen HK_0/mm^2 müssen sich zu denen des schwarzen Körpers gleicher wahrer Temperatur wie $A_\lambda : 1$ verhalten. Als Wellenlänge ist hier die wirksame der Sichtbarkeitskurve zu nehmen, im Intervall von 1900 bis 2000° also etwa $5{,}80 \cdot 10^{-5}$ cm [7]); es muß sich also das Absorptionsvermögen A_λ nahe dem bei der wirksamen Wellenlänge des grünen Filters ergeben.

[1]) Pirani und Meyer, Elektrot. ZS. **23**, 720, 1912.
[2]) Langmuir, Gen. El. Rev. **19**, 208, 1916.
[3]) Dows und Brown, Trans. Ill. Eng. Soc. **16**, 285, 1921.
[4]) Hyde, Abstr. Bull. Nela Res. Lab. **1**, 3, 1922.
[5]) Worthing, ebenda **1**, 306, 1922.
[6]) Forsythe, Phys. Rev. **19**, 436, 1922; Gen. El. Rev. **26**, 830, 1923.
[7]) Foote, Bull. Bur. of Standards **12**, 483, Nr. 4, 1916; siehe auch Fußnote Seite 281.

I. Die Versuche.

1. Messung der Absorption des Wolframs. Ein dünnwandiges, nach der Sinterung auf Hochglanz poliertes Wolframrohr (Glühlänge 90 mm, Außendurchmesser 11 mm) wurde in der Mitte mit einem 1 mm großen Loch versehen und in einem wassergekühlten doppelwandigen Metallkasten mittels Stromdurchganges in einer Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Durch ein Schauglas wurde mittels pyrometrischer Messungen die Temperatur des Rohrinnern und die in der Nähe des Loches außen bestimmt. Die Außentemperatur war in einem großen Teile des Rohres rings um das Loch konstant. Die Messungen wurden mit Filtern für die wirksame Wellenlänge 650 $m\mu$ bzw. 547 $m\mu$ im Temperaturbereich 1700 bis 2600° abs. ausgeführt.

2. Drahtversuche. a) Versuchsmaterial. Es wurden aus Wolframdraht, wie er in Vakuumlampen verwendet wird, sowie aus Draht mit besonderer Kristallausbildung (Kristallänge von mehreren

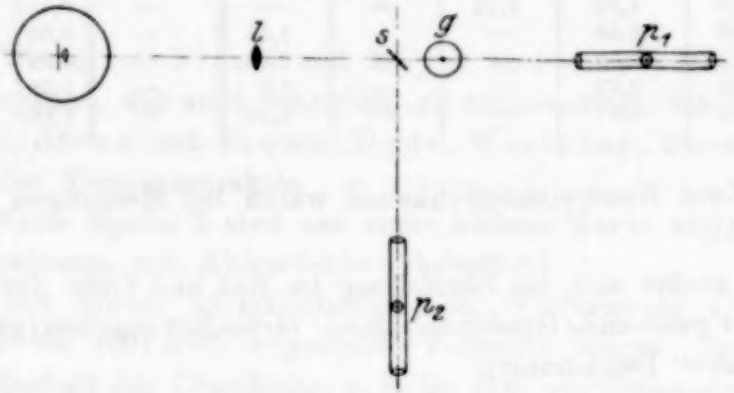


Fig. 1.

Millimetern) einfache bügelförmige Lampen angefertigt, zum Teil wurden auch normale, etwa 100 Stunden gealterte Glühlampen (50 HK_b, 110 Volt, Drahtlänge etwa 570 mm, Drahtdurchmesser 0,044 mm, Gesamthalterzahl 13) untersucht. Drahtdicke und -länge waren gemessen. Photometrisch wurde die Abhängigkeit der Lichtstärke vom Wattverbrauch in dem betreffenden Temperaturintervall bestimmt.

b) Versuchsanordnung. Die Temperatur des Fadens wurde durch Einstellung auf Gleichheit mit dem Bilde einer Wolframbogenlampenanode, einer Halbkugel aus Wolfram von etwa 7 mm Durchmesser, deren plane Fläche anvisiert wurde, gemessen. Fig. 1 zeigt die Anordnung. Bei b befindet sich die Bogenlampe. Mittels der Linse 1 wird in g (Glühlampe) das Bild erzeugt. Mittels des Pyrometers $p1$ wird die Temperatur dieses Bildes in Abhängigkeit von

der Stromstärke der Bogenlampe gemessen. Schräg im Strahlengang befindet sich bei s eine planparallele Glasscheibe, so daß das an ihr reflektierte Bild der Bogenlampe mit dem Pyrometer $p2$ beobachtet werden kann. Die Bogenlampe b war eigens für den vorliegenden Zweck so konstruiert, daß die Anode ihren Ort im Raum beibehielt, sich also nicht, wie bei den Wolframbogenlampen gewöhnlicher Konstruktion, nach der Zündung längs der Kathode bewegte. Auf dieser Anode waren an örtlich getrennten Stellen Temperaturunterschiede bis zu 30° vorhanden. An derselben Stelle der Halbkugel waren die Werte bei gleicher Stromstärke nicht konstant, sondern schwankten bei den einzelnen Meßreihen um etwa 10 bis 20°; diese Unterschiede sind bedingt durch den Wechsel der Bogenansatzstelle bei Neuzündung. Je nach der Lage der Bogenansatzstelle ist die Temperaturverteilung auf der Halbkugel verschieden. Während einer Meßreihe im mittleren Temperaturgebiet blieb die Ansatzstelle und somit die Temperaturstromabhängigkeit konstant.

Um die Temperatur jeweils genau festzustellen, wurde deshalb in die Anordnung das zweite Pyrometer $p2$ eingefügt, mit dem stets die Temperatur der Stelle, die mit dem Faden zur Deckung gebracht wurde, kontrolliert wurde. Das Verhältnis der in $p1$ und $p2$ gemessenen Temperaturen wurde durch Eichung festgelegt.

Um von der Glasabsorption (A_λ) der Glühlampe freizukommen, wurden Doppelkurven aufgenommen. Einmal wurde das Bild der Bogenlampe frei im Raum pyrometriert (T_1) und ein zweites Mal innerhalb der Glühlampe (T_2). Aus der Differenz der zu gleicher Stromstärke gehörenden Temperaturwerte läßt sich das Quadrat (zweimaliger Durchgang der Strahlung durch die Glaswand) des Glasabsorptionsvermögens berechnen. Es ist bei dieser Anordnung nach dem Wien-Planckschen Gesetz

$$\ln 2A_\lambda = \frac{c_2}{\lambda} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Die im Innern vorhandene Temperatur T_s (eingestellte schwarze Fadentemperatur) ist dann aus A_λ und einer der gemessenen Temperaturen in gleicher Weise zu berechnen.

Bei Einstellung auf Temperaturgleichheit wurde dann $p1$ durch ein Fernrohr ersetzt und unter Konstanthaltung des Stromes der Bogenlampe auf Verschwinden des Fadens der Glühlampe einreguliert. Es waren also bei der eigentlichen Messung drei Beobachter tätig:

1. Zum Einstellen auf Temperaturgleichheit von Glühfaden und Wolframbogenlampenanode;

2. zur Temperaturkontrolle am Pyrometer 2 und

3. zur Konstanthaltung und Regulierung der Stromstärke der Bogenlampe und Ablesung der an der Lampe herrschenden Spannung. Eingestellt wurde immer erst auf Gleichheit im Rot. Es erschien dann bei Beobachtung im Grün der Faden dunkel; dann wurde wieder auf Gleichheit im Grün eingestellt. Die schwarze Temperatur der Bogenlampenanode war für Rot und Grün verschieden, wenn der Strom der Lampe konstant gehalten wurde.

II. Auswertung der Messungen.

1. Temperaturnormale und ihre Fehlergrenze. Unsere Temperaturnormale war eine in der Reichsanstalt mit dem benutzten Pyrometer, Rauchglas und den Filtern geeichte Pyrometerlampe. Die Temperaturangaben in bezug auf die Stromstärke sind nach den Angaben des Eichscheines im Gebiete bis 1700° abs. auf 2° genau; oberhalb 1700°, wo mittels Rauchglases gemessen wurde, sind die Angaben der Reichsanstalt auf volle 10° abgerundet. Es sind maximale Fehler von $\pm 5°$ oberhalb von 1700° (dem Gebiete, das für Lampenbrenntemperaturen in Betracht kommt) in den Ablesungen auf den Temperatur-Eichkurven möglich.

2. Fehler der eigentlichen Temperaturmessungen. a) Wolframfäden. Da mittels dieser Normale für die Fadentemperaturbestimmung eine zweite Normale, die Bogenlampe, geeicht werden mußte, so erhöht sich die Fehlergrenze bei Temperaturbestimmung mit dieser zweiten Normale auf maximal $\pm 10°$. Bei den Lampen wurde die Abhängigkeit zwischen Spannung und Temperatur festgestellt. Die einzelnen Spannungsmessungen bei Konstanthaltung des Bogenlampenstromes schwanken um etwa $+0{,}5$ Proz.; dafür entnimmt man aus der Kurve Temperaturunterschiede von $+6°$ bei $T = 2200°$.

Es ist also mit einer maximalen Ungenauigkeit von $\pm 16°$ zu rechnen. Hinzu kommen noch die Meßfehler in der Wattverbrauchs- und Kerzenstärkenbestimmung: Wattbestimmung auf $^1/_2$ Proz. genau, Kerzenbestimmung auf 2 Proz. bei Temperaturen von 1800 bis 2500°, also bei W/HK_0 maximal Abweichung von $2^1/_2$ Proz. Aus der Temperatur-W/HK_0-Kurve ergeben sich dadurch Fehler von $\pm 8°$. Bei Temperaturen von 1200 bis 1800° sind die Kerzenbestimmungen ungenauer, mit maximal etwa 4 Proz. Fehler behaftet; hier jedoch ist die Temperaturnormale genauer, so daß die Fehlergrenze bleibt. Bei der Watt/mm²-Bestimmung ist die Genauigkeit etwas größer. Es ist also der Maximalmeßfehler bei W/HK_0-Temperatur $+24°$, bei W/mm^2

$+15^0$. Die durchschnittlichen Fehler der aus den interpolierten Kurven abgelesenen Werte waren für einen gegebenen Draht etwa halb so groß.

b) Wolframrohr. Die durch die Sekundärnormaleichung entstehenden Fehler fallen hier fort. Die Fehlergrenze ist trotzdem größer als bei der Fadentemperaturbestimmung. Da die Schwankungen des Heizstromes sehr groß waren und nicht wie bei der Lampe eine Feinregulierung möglich war, weichen die einzelnen Bestimmungen um $\pm 15^0$ vom Mittelwert ab, Fehler einschließlich Eichungsfehler also maximal $\pm 20^0$.

3. Das zur Rechnung benutzte Absorptionsvermögen. Die wirksame Wellenlänge[1]) der Filter schwankt in dem Gebiete von 1200^0 bis 2500^0 abs. unter Einbeziehung des benutzten Rauchglases für das Rotfilter (Jenaer Rotglas F 4512) von 648 bis 650 mμ, für das Grünfilter, nach Angaben von Hoffmann, hergestellt von Zeidler[2]), von 546 bis 547,5 mμ. Da die Änderungen bei der Berechnung der wahren Temperatur nur Fehler im Maximum von 2^0 bedingen, fallen sie bei den großen Fehlergrenzen nicht ins Gewicht. Es wurde mit $\lambda = 650$ und 547 gerechnet.

Wie eingangs erwähnt, ergab sich aus unseren Messungen am Wolframrohr, daß das Absorptionsvermögen stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Waren z. B. die Rohre nicht sehr gleichmäßig poliert, so konnte man leicht zwei Stellen dicht nebeneinander feststellen, die um 10^0 verschiedene Temperaturen hatten; aufgerauhte Stellen hatten bis 30^0 Unterschied. Ein Neupolieren brachte solche Unterschiede zum Verschwinden. Bei den weiten Fehlergrenzen ist eine starke Streuung der einzelnen Werte zu verstehen. Da außerdem die Rohroberfläche sicherlich nur angenähert der Fadenoberfläche gleich ist, sahen wir davon ab, durch große Häufung der Messungen die Bestimmung von A_λ zu sichern, und begnügen uns mit der Feststellung von wahrscheinlichen Werten,

---

[1]) Als wirksame Wellenlänge λ_W wird in bekannter Weise nach Foote (a. a. O.) die Schwerpunktabszisse der Fläche der über λ aufgetragenen Kurve $E_{\lambda T} A_\lambda D_\lambda$ bezeichnet ($E_{\lambda T}$ Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bei der Temperatur T und Wellenlänge λ, A_λ Empfindlichkeit des Auges für λ, D_λ Durchlässigkeit des Filters für λ. Es ergibt sich dann für jede Temperatur T ein anderes

$$\lambda_W = \frac{\int_0^\infty E_{\lambda T} \cdot A_\lambda D_\lambda \, d\lambda}{\int_0^\infty \frac{E_{\lambda T} A_\lambda D_\lambda}{\lambda} \cdot d\lambda}.$$

[2]) ZS. f. Instrkde. **40**, 156, 1920.

auf die wir dann die oben genannten Kriterien der Lampentemperaturbestimmung anwandten.

Das geringe Sinken des Absorptionsvermögens mit wachsender Temperatur[1]), das deutlich aus der Gesamtlage der beobachteten Werte hervorgeht, wurde infolgedessen auch nicht berücksichtigt[2]). Als Durchschnittswert für $\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$ wurde $A_\lambda = 0{,}45$ und für $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$ $A_\lambda = 0{,}47$ genommen. Es ist also bei uns auch die Größe $\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_g}$, wo T^r die schwarze Temperatur im Rot und T_g die schwarze Temperatur im Grün ist, konstant.

Aus den Messungen im Rot und Grün ergibt sich die gleiche wahre Temperatur innerhalb der Meßgenauigkeit sowohl bei der Wolframbogenlampe als bei den meisten Wolframfäden. Für diese ergab sich dann weiter aus dem Verhältnis der $\mathrm{HK}_0/\mathrm{mm}^2$ zu denen des schwarzen Körpers für Gelb-Grün für A_λ ein Mittelwert von 0,47[3]).

4. Halterungs- und Zuführungsverluste für Messungen an Wolframfäden. Bei der Auswertung der gemessenen Daten müssen die Abkühlungsverluste an den Zuführungen der einfachen Bügellampe und an Zuführungen und Halterungen bei den Glühlampen in Rechnung gesetzt werden.

Die Abkühlungsverluste an den Zuführungen wurden gemäß der von Langmuir[4]) angegebenen Formel berechnet. Danach ist der Spannungsverlust

$$V = 0{,}00026\ (T - 300)$$

und der Kerzenverlust

$$K = 0{,}00074 \cdot \frac{K}{V}\,(T - 300).$$

Um für die Halterungen die Verluste zu berechnen, wurde gemäß vorliegender Messungen, die an einer großen Anzahl von Lampen angestellt waren, bei normaler Brenntemperatur 0,43 Proz. in W HK_0 pro Halter eingesetzt. Für abweichende Temperaturen waren die Verluste nicht durch Versuch bestimmt. Eine Abschätzung der Abkühlungsstrecken an den Haltern mit denen der Zuführung führte dazu, den Verlust pro Halter gleich dem einer Zuführung zu setzen.

---

[1]) Worthing, ZS. f. Phys. **22**, 9, 1924.

[2]) Bei Messungen, deren Genauigkeit die hier angestellten wesentlich übertrifft, müßte dieser Änderung Rechnung getragen werden.

[3]) Um die bei Benutzung verschiedener A_λ sich ergebenden Änderungen der berechneten wahren Temperatur bequem ablesen zu können, ist für $l = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm die nachfolgende Tabelle 3 aufgestellt worden.

[4]) Langmuir, a. a. O.

Daß diese Auswertung brauchbar war, ergab die Rechnung. Für die normale Glühtemperatur ergab sich ein Verlust von 0,43 Proz. pro Halter in W/HK_0 bei der Berechnung mit der Langmuirschen Formel. Die Anwendung der Formel schien somit erlaubt.

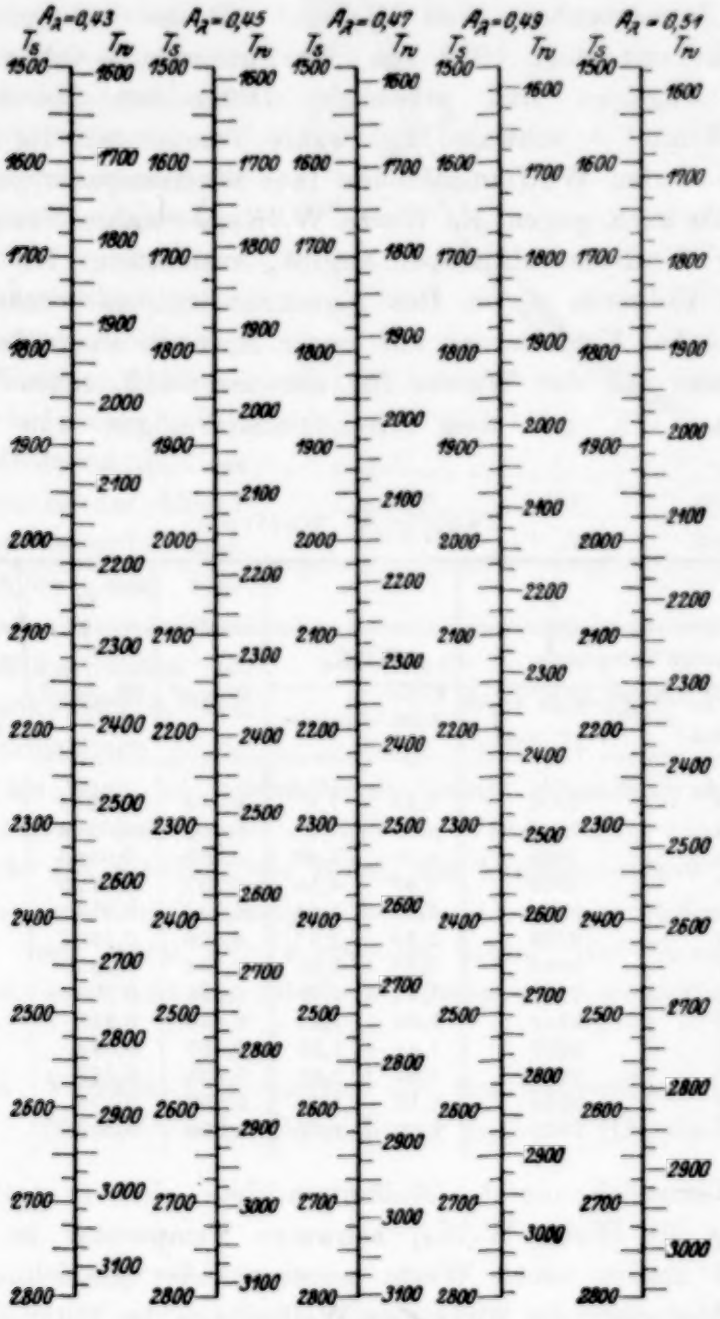


Fig. 2.

Ferner war noch die Glasabsorption bei der Kerzenbestimmung in Rechnung zu setzen. Die Bestimmung dieser geschah durch Messen der Lampe mit und ohne Überstülpen einer zweiten Glocke.

III. Ergebnisse.

In Tabelle 3 sind die von uns gemessenen Zusammenhänge zwischen W/mm², HK_0/mm², W/HK_0, wahrer Temperatur und schwarzer Temperatur im Rot und Grün angegeben.

Der Zusammenhang von HK_0 mm² mit der wahren Temperatur stimmt gut mit dem 1923 von Forsythe (a. a. O.) angegebenen überein. Dagegen sind erhebliche Differenzen sowohl in den Werten W/mm² — schwarze und wahre Temperatur, die Worthing an blankpolierten Wolframröhrchen (aus Wolframpaste gespritzt) bestimmte, als auch gegen die Werte W/HK_0 — wahre Temperatur, die Hyde für Wolframdrahtlampen angibt, vorhanden. Da Worthing mit einem kleineren A_λ im Rot gerechnet hat, so würden sich die Differenzen bei Umrechnung auf unser A_λ noch vergrößern. Hyde hat, wie man aus den Werten für schwarze und wahre Temperatur ersieht (a. a. O.), mit dem Absorptionsvermögen von Worthing gerechnet.

Tabelle 3. Wolfram.

1	2	3	4		5	6	7	
T abs.	Schwarze Temperatur		W/HK_0		W/mm²	HK_0/mm²	Schwarzer Körper HK_0/mm²	6/7
	$\lambda = 6{,}50 \cdot 10^{-5}$ $A_\lambda = 0{,}45$	$\lambda = 5{,}47 \cdot 10^{-5}$ $A_\lambda = 0{,}47$	korr.	unkorr.				
1900	1778	1801	6,15	7,2	0,178	0,0289	0,061	0,474
1950	1821	1846	4,95	5,9	0,203	0,0409	0,0865	0,473
2000	1864	1890	4,20	4,88	0,228	0,0543	0,116	0,468
2050	1907	1935	3,57	4,10	0,257	0,0720	0,154	0,467
2100	1950	1980	3,04	3,44	0,286	0,0941	0,202	0,466
2150	1994	2024	2,60	2,88	0,320	0,1231	0,265	0,464
2200	2037	2068	2,23	2,45	0,355	0,1590	0,352	0,452
2250	2080	2118	1,91	2,07	0,394	0,206	0,451	0,457
2300	2123	2156	1,64	1,78	0,440	0,268	0,584	0,459
2350	2165	2200	1,41	1,52	0,485	0,344	0,735	0,468
2400	2207	2244	1,23	1,32	0,535	0,435	0,918	0,474
2450	2250	2288	1,10	1,18	0,590	0,536	1,12	0,478
2500	2292	2332	1,00	1,07	0,658	0,658	1,37	0,480

Zur Kennzeichnung der Meßunterschiede sind in der folgenden Darstellung die Werte W/HK_0, schwarze Temperatur im Rot von Hyde und unsere neuen Werte nebeneinander gezeichnet (Fig. 3). (Die Verschiedenheit der wirksamen Wellenlänge der Filter $\lambda = 650\,m\mu$ bei uns und $\lambda = 665\,m\mu$ bei Hyde kann bei der gewählten Größe der Darstellung nicht in Erscheinung treten.)

Ferner sind in die Darstellung noch drei Kurven eingezeichnet, welche sich auf Lampen mit großkristallinischem Draht beziehen. Die

Werte dieser Lampen stimmen zum Teil besser mit den Hydeschen Werten überein. Dagegen ist es bei diesen Lampen unmöglich, mit dem von uns angegebenen Absorptionsvermögen oder mit dem von Worthing und Hulburt angegebenen zu rechnen. Es ergaben sich vielmehr, wenn man die mehrfach erwähnten Kriterien anwandte, aus den roten und grünen Messungen A_λ-Werte, welche erfahrungsmäßig niemals vorkommen. Es ist aber immerhin möglich, daß diese Lampen ein sehr verändertes Gesamtstrahlungsvermögen aufweisen. Wir sahen deshalb davon ab, diese Lampen mit in die Mittelwertbildung einzubeziehen.

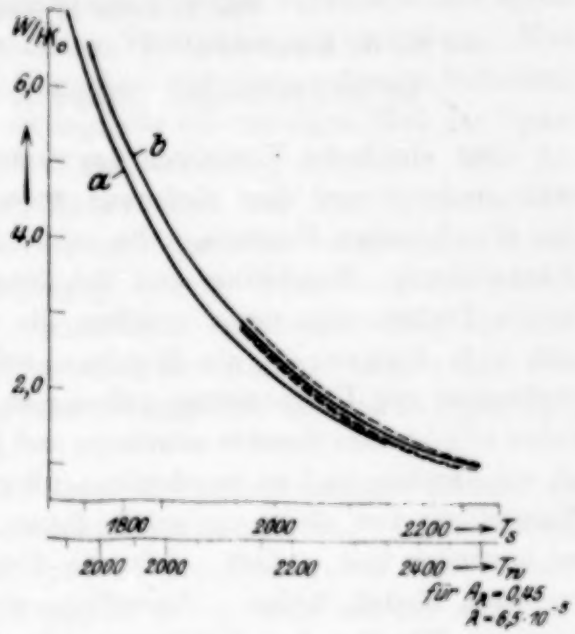


Fig. 3.

a Hyde,
b Lax u. Pirani (kleine Kristalle),
– – – – – – „ (große „).

Angesichts des Umstandes, daß bei verschiedenen Wolframdrähten sowohl Schwankungen in dem Absorptionsvermögen im sichtbaren als auch im unsichtbaren Gebiet (Gesamtstrahlung) vorkommen können, halten wir es bei der Verwendung von Wolframdrähten nicht für möglich, die W/HK_0 als Temperaturmaß zu wählen. Dagegen ist bei Wolframlampen bestimmter Konstruktion, wie sie Forsythe und auch wir verwendet haben, der Zusammenhang zwischen HK_0 mm² und der schwarzen Temperatur wesentlich sicherer definiert.

Berlin, Versuchs-Laboratorium der Studiengesellschaft
für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern).

Deformation und Festigkeit der Kristalle.

Von **A. Joffé** in Gemeinschaft
mit **M. W. Kirpitschewa** † und **M. A. Lewitzky** in Petrograd.

Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1924.)

Das elastische Verhalten der festen Körper ist in Wirklichkeit weit entfernt von dem einfachen Schema der Elastizitätstheorie und des Hookeschen Gesetzes. Die zahlreichen Anomalien, wie elastische Nachwirkung, Ermüdung und Erholung, elastische Hysteresis, bleibende Deformation usw., machen die Erscheinungen so verwickelt, daß z. B. Bouasse[1]) als Ergebnis seiner jahrzehntelangen Untersuchungen zur Überzeugung gekommen ist, daß auf diesem Gebiete keine allgemeinen Gesetze existieren und jedes Individuum für sich allein zu untersuchen und zu beschreiben wäre. Andererseits ist aber unsere Vorstellung von einem typischen festen Körper — einem Kristall — so bestimmt und einfach, daß alle diese Anomalien keinen Platz in unserem Modell finden. Neuerdings sind wir sogar zu einer quantitativen Theorie der Kohäsionskräfte gelangt, die die Dichtigkeit, Kompressibilität und Wärmekapazität recht befriedigend vorauszuberechnen gestattet. Die besprochenen Anomalien sowie die Festigkeit bleiben aber sowohl qualitativ wie quantitativ außerhalb des Rahmens der elektrischen Theorie der Kristalle.

Durch eine experimentelle Untersuchung der elastischen Nachwirkung im Quarz habe ich[2]) im Jahre 1905 zu beweisen versucht, daß die Nachwirkung als Folge der Inhomogenität der meisten Körper auftritt, daß sie aber in einem homogenen Quarzkristall sicher kleiner als $7 \cdot 10^{-5}$ der Deformation ist. Dieses Ergebnis ist später mehrfach bestätigt und auf andere Kristalle ausgedehnt worden. Wir sind somit berechtigt, bei der Besprechung der elastischen Eigenschaften der Kristalle die Nachwirkung außer acht zu lassen.

Die bleibende Deformation mit allen sie begleitenden Anomalien blieb fast ebenso unverständlich vom Standpunkte der Theorie der Kristallgitter. Bei Ausschluß äußerer Kräfte müßte das Kristallgitter in die stabile Normalform zurückkehren. Es sind zwar bleibende Deformationen ohne Strukturänderung durch Translation oder Zwillingsbildung denkbar, die die Stabilität der Gitterstruktur nicht

---

[1]) H. Bouasse, Résistance des Matériaux. Paris 1920.

[2]) A. Joffé, Elastische Nachwirkung im kristallinischen Quarz. Diss. München 1905; Ann. d. Phys. **20**, 919, 1906.

verändern, doch überzeugt man sich leicht, daß die Plastizität der Kristalle auf diese Weise nicht zu erklären ist. Biegt man z. B. einen Steinsalzkristall bei etwa 600° C, so ist trotz seines festen Zusammenhaltes und Klarheit seine innere Struktur verändert: die Spaltflächen sind nicht mehr eben, seine Festigkeit ist verändert. Man könnte an innere Spannungen zwischen den verschobenen Schichten denken, doch ist die Doppelbrechung, die ein richtiges Maß der Spannung liefert, so klein, daß auch diese Erklärung wegfällt. Eine Erhitzung des Kristalles während 24 Stunden auf 750° C, wobei die Elastizitätsgrenze äußerst klein ist und die etwa vorhandenen Spannungen die Deformation rückgängig machen könnten, hatte keinen Einfluß. Die Krümmung der Spaltflächen hatte sich nicht im mindesten verändert. Nach einer solchen Erwärmung konnte das eine Spaltstück an das kalt gebliebene ohne jeden sichtbaren Spielraum wieder angelegt werden.

Die Röntgenanalyse liefert aber ein unzweideutiges Mittel, die Strukturänderungen bei der Deformation zu erforschen. In den Jahren 1919 bis 1920 führte ich und Frau M. Kirpitschewa diese Untersuchung durch[1]). Die Erscheinungen lassen sich sowohl subjektiv auf einem Fluoreszenzschirm, wie objektiv auf einer photographischen Platte verfolgen.

Zur Untersuchung der elastischen Deformation photographierten wir auf derselben Platte das Lauephotogramm des schwach und stark belasteten Kristalls. Das entstehende Doppelbild gibt bei weißem Röntgenlicht (enges Bündel) die Drehungen, beim monochromatischen (Bündel mit weitem Öffnungswinkel) die Abstandsänderungen der Gitterebenen. Aus den beiden Aufnahmen können alle Elastizitätskonstanten des Kristalls berechnet werden. Die Genauigkeit ist allerdings nicht sehr groß.

Zur Untersuchung der bleibenden Deformation beobachteten wir am Fluoreszenzschirm das Lauebild bei einer homogenen Deformation (einseitigem Druck). Im Moment der Überschreitung der Elastizitätsgrenze veränderte sich das Bild. Die einzelnen Flecke des Interferenzbildes wurden allmählich in lange Streifen auseinandergezogen. Zunächst sah man eine Verdoppelung, dann eine Vermehrung jedes Fleckes, bis schließlich das ganze Bild ein strahlenartiges Aussehen eines „Faserdiagramms“ wie bei einem gezogenen Metalldraht bekommen hatte. Nur der Fleck, der die Reflexion am Rhombendodekaeder (110) darstellte, blieb unverändert (Fig. 1). Wir zogen

[1]) A. Joffé u. M. Kirpitschewa, Phil. Mag. (6) **43**, 204, 1922.

daraus den Schluß, daß die bleibende Deformation in einer allmählichen Zertrümmerung des Einkristalls besteht, bei welcher die einzelnen Kristallstücke in der Fläche (110) gleiten und gleichzeitig um die normale Achse um verschiedene Winkel gedreht werden.

In der vorliegenden Arbeit, die ich mit Frl. M. Lewitsky weiter führte, ist die Methode der Röntgenanalyse zur quantitativen Messung der Elastizitätsgrenze und zur Aufklärung der Diskrepanz zwischen theoretischer und praktischer Festigkeit der Kristalle verwendet.

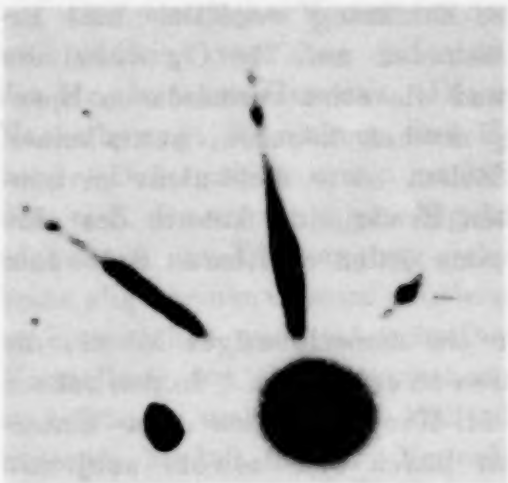


Fig. 1.

Die Untersuchung ist im wesentlichen an Steinsalz ausgeführt worden. Steinsalz ist in bezug auf seine Elastizität, Festigkeit, Translation und Viskosität mehrfach und ausführlich experimentell untersucht worden, so daß über sein Verhalten ein reiches Material vorliegt. Andererseits ist auch gerade am heteropolaren Gitter von Steinsalz die elektrische Theorie der Kristallstruktur quantitativ ausgearbeitet und geprüft worden. Es schien somit zweckmäßig, die Lösung der vorgangs gestellten Aufgabe an Steinsalz zu versuchen. Zum Vergleich sind dann noch Gips, Kalkspat und Aluminium herangezogen.

2. Elastizitätsgrenze. Die Deutung des Röntgenbildes ist am einfachsten, wenn der untersuchte Kristall einer homogenen Deformation unterworfen wird. Die meisten Versuche beziehen sich deshalb auf einseitigen Druck und Zug, wobei bekanntlich auch Schubspannungen auftreten. Außerdem wurden auch Scherungs-, Spaltungs-, Biegungs- und Torsionsversuche ausgeführt.

Für Druckversuche wurde folgende Anordnung verwendet (Fig. 2). Ein mit parallelen Flächen versehener Kristall K wurde zwischen zwei Stahlbacken B_1 und B_2 eingesetzt und mittels einer Aufhängevorrichtung A und des Eisenkernes E elektromagnetisch belastet. Die Druckkraft wurde durch die Stromstärke im Elektromagnet M gegeben. Zur Auswertung diente ein genau gearbeiteter Hebel, wobei die Graduierung für verschiedene Abstände $B_1 - B_2$ und folglich für verschiedene Stellungen des Eisens E durchzuführen war. Die Genauigkeit der Kraftmessung war jedenfalls nicht unter 1 Proz. Inner-

halb dieser Fehlergrenzen konnte die Kraft P aus der Formel berechnet werden:

$$P = \alpha J^2 + p,$$

wobei J die Stromstärke und P das Gewicht der Aufhängung und des Eisens bedeutete.

Für höhere Temperaturen wurde ein aus zwei Teilen bestehender auf Glimmer gewickelter Platinofen O verwendet. Der mittlere Teil wurde zum Durchlaß der Röntgenstrahlen frei gelassen oder durch eine dünne Asbestschicht verdeckt. Dies bedingte eine ungleichmäßige Temperaturverteilung und beeinträchtigte die Bestimmung der Temperatur des Kristalls sehr wesentlich. Später zeigte es sich, daß ein Ofen aus Quarzrohr mit Platinwicklung und Schamotte-Isolation ohne jede Öffnung die Röntgenstrahlen ausreichend durchläßt und den Temperaturfehler stark vermindert. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes bestimmt, dessen Lötstelle möglichst dicht an den Kristall herangeführt wurde. Zur Kontrolle wurde der Kristall gespalten und die Lötstelle dazwischen eingeklemmt. Bei der ersten beschriebenen Vorrichtung mußte eine bedeutende und nicht ganz sichere Korrektion angebracht werden, bei dem Quarzofen war die Unsicherheit der Temperaturmessung viel kleiner.

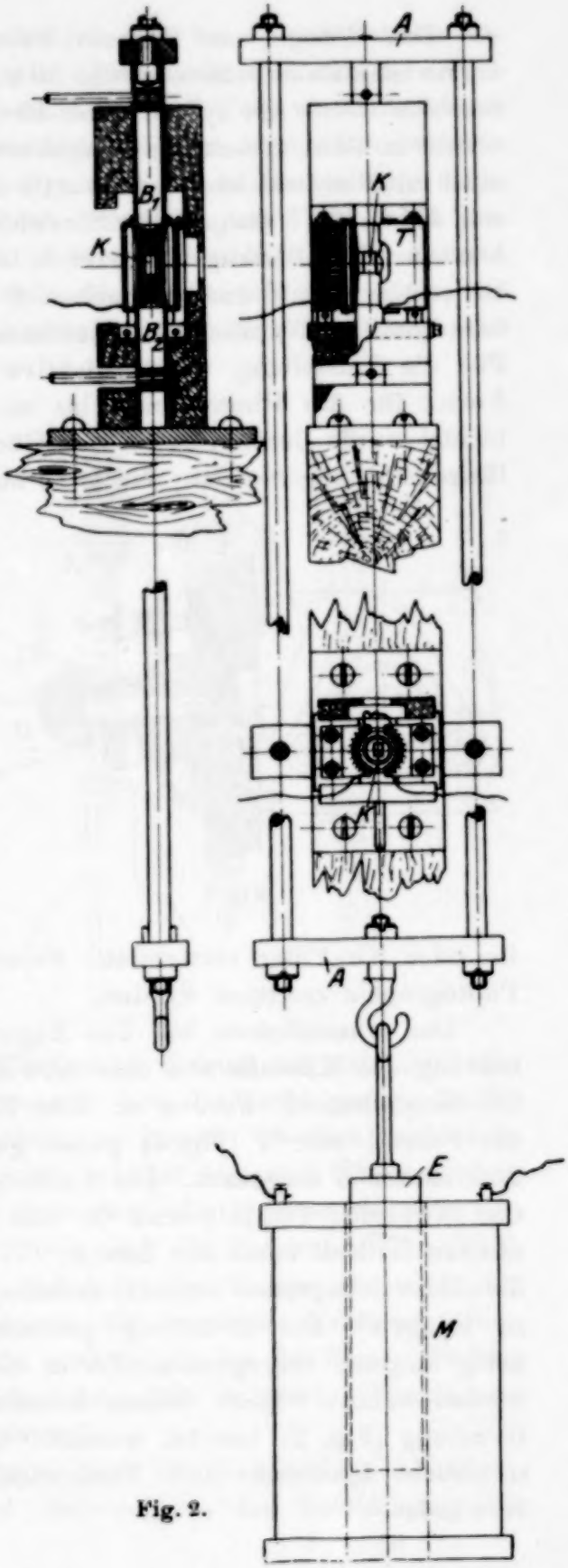


Fig. 2.

Das Röntgenrohr (eigener Fabrikation mit Wasserkühlung) erlaubte eine Dauerbelastung von 10 mA bei 70 kV. Zum Schutz gegen Strahlen diente ein zylindrischer 15 mm dicker Bleischirm. Das Rohr wurde in Gang gesetzt und reguliert aus dem Beobachtungsraum — einer mit Blei bekleideten, schwarz bestrichenen Kammer. Sehr bequem war die in Fig. 3 dargestellte Einrichtung zur Einstellung des Röntgenbündels. Die Bleikugel *K* wird in ein entsprechendes Kugellager im Bleischirm durch drei Schrauben *S* festgeklemmt. Das auswechselbare konische Diaphragma *D* bestimmt den Querschnitt *d* des Bündels. Für die Einstellung und subjektive Beobachtung ist *d* etwa 3 bis 5 mm; für das Photogramm bis zu 0,3 mm. Das direkte Röntgenbündel wurde durch eine an der Rückseite des Schirmes angebrachte Bleischeibe abgeblendet. Nach 15 bis 20 Minuten Akkommodation in der Dunkelkammer ist das Lauebild so deutlich, daß jede Änderung im Aussehen der Flecke bemerkbar wird. Zeitweise konnte besserer Orientierung wegen der Röntgenstrom auf 15 bis 20 mA gesteigert werden. Für monochromatisches Licht wurde entweder Silberantikathode und Pd-Filter oder Molybdänantikathode und Zr- oder Nb-Filter verwendet. Feinere Details konnten nur mittels Photographie ermittelt werden.

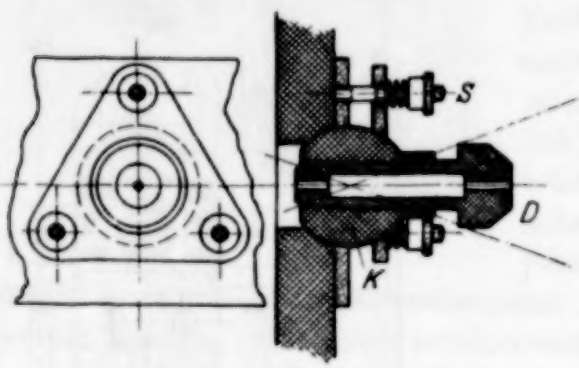


Fig. 3.

Das wesentlichste bei den Zugversuchen war eine genaue Zentrierung des Kristalls und eine Abwesenheit jedes Biegungsmoments. Die Kristallstücke wurden zu dem Zweck auf einer Drehbank nach der Form 1 oder 2 (Fig. 4) genau gearbeitet und in genau passende Stahlbacken *B* eingesetzt. Die Aufhängevorrichtung bestand aus einem Cardanischen Doppelgelenk *C*. Die Einschnürung auf dem untersuchten Kristall hatte den Zweck, die Stelle, wo die Überschreitung der Elastizitätsgrenze beginnt, festzulegen und in das Röntgenbündel zu bringen. Die Belastung geschah durch Quecksilber, das beliebig langsam eingegossen oder in ein evakuiertes Gefäß ausgesogen werden konnte. Statt dessen konnte auch die elektromagnetische Belastung (Fig. 2) benutzt werden. Als Ofen wurde das oben beschriebene Quarzrohr mit Platinwicklung und Schamotte-Isolation verwendet.

Die erste Frage, die zu entscheiden war, bezog sich auf die Abhängigkeit der Elastizitätsgrenze vom Querschnitt und von der Orientierung der Seitenflächen. Bekanntlich ist von Voigt und Sella für die Zerreißfestigkeit eine solche Abhängigkeit beobachtet worden. Zu dem Zwecke wurden rechteckige und runde Muster von 3 bis 32 mm² Querschnitt mit möglichst verschiedenem Verhältnis von Umfang und Fläche untersucht bei verschiedenen Temperaturen zwischen 15 und 700° C. Es wurde die Druckkraft beobachtet, bei der die Laueflecke sich auszubreiten beginnen. Bei jeder Temperatur war die Kraft dem Querschnitt proportional; die größten, und zwar nicht systematischen Abweichungen betrugen kaum 5 Proz. Später, bei besserer Temperaturkonstanz und vorsichtiger Belastung, konnte die Genauigkeit bis auf 0,5 bis 1 Proz. gesteigert werden. In der Fig. 5 sind die ersten Beobachtungen für die Temperaturen 10, etwa 50, 230 und 400° C aufgetragen. Zehn Punkte beziehen sich auf Kristalle mit Seitenflächen parallel (110), die übrigen parallel (100).

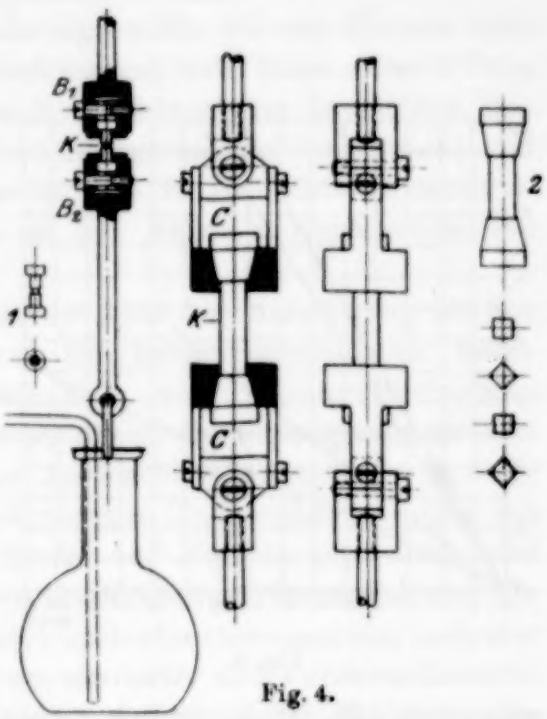


Fig. 4.

Es konnte festgestellt werden, daß es eine ganz bestimmte Grenze gibt, bei der die Veränderung der Flecke, d. h. das Fließen im Kristall beginnt. Je höher die Temperatur, desto rascher bemerkt man die Veränderung. Ist die Spannung um ein geringes zu klein, so konnte ich noch nach sechs Stunden nichts bemerken, während bei der kleinsten Überspannung die Flecke schon nach wenigen Sekunden oder Minuten deutlich verzerrt wurden. Besonders empfindlich sind die Reflexionsflecke (010).

Aus der Fig. 5 sieht man, daß bei jeder Temperatur eine ganz bestimmte Elastizitätsgrenze existiert, die durch die Kraft pro Querschnittseinheit definiert wird, und unabhängig von der Form, Umfang und Orientierung der Seitenflächen ist. Mit steigender Temperatur sinkt die Elastizitätsgrenze bedeutend.

Wir wendeten uns der Frage zu nach der quantitativen Abhängigkeit von der Temperatur und insbesondere der Bestimmung der

Elastizitätsgrenze beim Schmelzpunkt. Die meisten und sorgfältigsten Messungen sind an Zugversuchen ausgeführt. Als Elastizitätsgrenze wurde der Quotient aus der Kraft im Moment der beginnenden Strukturänderung und dem Anfangsquerschnitt definiert. Die Kurve I (Fig. 6) stellt das Resultat dar. Druck und Zugmessungen liegen an derselben Kurve, die bei Annäherung an den Schmelzpunkt (etwa 810° C) kontinuierlich auf Null heruntergeht. Der Schmelzpunkt ist für Steinsalz diejenige Temperatur, bei der die Formelastizität ver-

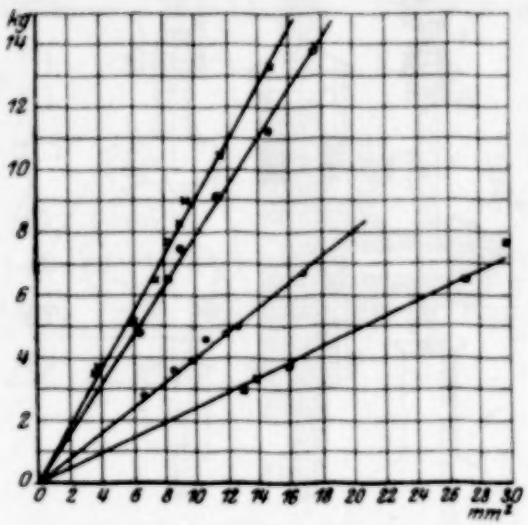


Fig. 5.

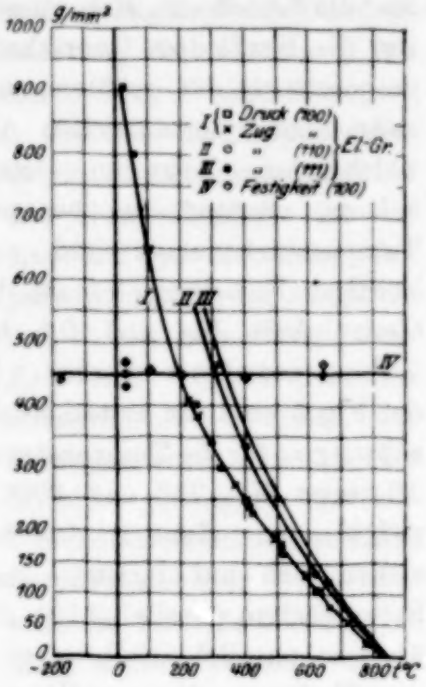


Fig. 6.

schwindet. Es ist ja nämlich gerade die Schiebungselastizität, welche die Verbreitung der Laueflecke bewirkt, und für welche die Elastizitätsgrenze gemessen wurde.

Die Gleitung, welche nach der Überschreitung der Elastizitätsgrenze beginnt, geht in der Rhombendodekaederfläche (110) in der Richtung [1 — 10] vor sich; sie wird durch die Schubspannung in dieser Richtung bedingt. Steht die Fläche (110) unter einem anderen Winkel zur Zugrichtung, so findet die größte Spannung in einer anderen Richtung statt. Trotzdem ist immer noch eine der Rhombendodekaederflächen die Gleitfläche. Um aber in dieser Fläche die Spannung zu erreichen, die der Elastizitätsgrenze entspricht, ist eine größere Zugkraft nötig. In der Tat war auch die Zugspannung für Kristalle, deren Achse senkrecht zu einer Fläche (110) oder (111) stand, größer. In der Fig. 6 bezieht sich die Kurve II auf den ersten

Kurve III auf den zweiten Fall. Beide Kurven gehen ebenso wie die Kurve I, die auf eine senkrecht zu (100) stehende Achse sich bezieht, auf Null bei 810° C, dem Schmelzpunkt von Steinsalz. Bei der Beurteilung der Kurven kommt es sehr darauf an, inwieweit der Abstand der Temperatur des Kristalls von seinem Schmelzpunkt richtig bestimmt wurde. Zur Verbesserung dieser Bestimmung wurde ein Kristallmuster durchbohrt und in die etwa 0,3 mm weite Öffnung die Lötstelle des Thermoelements eingesetzt; es wurde dann die Temperatur des beginnenden Schmelzens am Thermoelement bestimmt und dieser Punkt für die Eichungskurve benutzt.

Aus der Stellung der Beobachtungspunkte an den Kurven sieht man, daß die Genauigkeit der Einzelmessung wohl kaum unter 1 Proz. zu schätzen ist. Es ist somit die Beobachtung des Lauebildes eine der genauesten Methoden, die Elastizitätsgrenze zu bestimmen, und die so bestimmte Elastizitätsgrenze ist eine für das Material charakteristische Konstante im Gegensatz zu den üblichen Definitionen und Meßmethoden.

Das kaum zu erwartende Ergebnis, daß bei Annäherung an den Schmelzpunkt die Elastizitätsgrenze für Schubspannung des festen Steinsalzes auf Null abnimmt, läßt sich, wie im Gange befindliche Versuche zeigen, auf Metalle und auch auf die sogenannten spröden Kristalle ausdehnen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir zu einer Definition des Schmelzpunktes als derjenigen Temperatur kommen, bei der die Elastizitätsgrenze des Kristalls auf Null heruntersinkt, und die Schmelzung durch Schiebungen im Kristall erklären werden. Zu diesen weitgehenden Schlüssen gehört noch eine Untersuchung mehrerer Kristalltypen in bezug auf ihre Formelastizität und Volumenelastizität in der Nähe des Schmelzpunktes und eine quantitative Erklärung der Schmelzwärme.

Die Methode der Röntgenanalyse eignet sich auch zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Im Moment des Schmelzens sieht man plötzlich neben den Laueflecken eine diffuse Streuung, ein allgemeines Aufleuchten des Fluoreszenzschirmes. Besonders günstig ist die Beobachtung im monochromatischen Röntgenlicht. Das Auftreten der Kristallinterferenz ist dabei leicht zu vermeiden; das Gesichtsfeld bleibt bis zum Schmelzpunkt dunkel, um dann deutlich aufzuleuchten.

3. Festigkeit. Die Festigkeit von Steinsalz wurde hauptsächlich bei Zugbeanspruchung untersucht, da die Zerreißung eine besser definierte Erscheinung ist als die Zerdrückung. (Über Scherungs- und Spaltungsmessungen möchte ich später berichten.) Voigt und

Sella stellten den Einfluß der Orientierung der Seitenflächen fest. Gegen ihre Versuche konnte der Einwand erhoben werden, daß für die Festigkeit nicht die Eigenschaften der Seitenflächen, sondern die Orientierung der Gleitrichtung gegen den rechteckigen Querschnitt (z. B. in der Seitenrichtung oder in der Diagonalenrichtung des Querschnittes) bestimmend waren. Ich habe deshalb Kristalle untersucht, die bei demselben Querschnitt nicht nur nach (100) und (110) orientierte Seitenflächen hatten, sondern auch solche, die nach (100) geschnitten, dann eine Riffelung nach (110) bekommen haben und dann solche, die nach (110) geschnitten, eine Riffelung nach (100) erhielten (Fig. 4, rechts). Auf diese Weise konnten die beiden Einflüsse getrennt werden: die Verhältnisse für die Gleitung nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze blieben für den einfachen und geriffelten Kristall dieselben, während die Seitenflächen verschieden orientiert waren. Die Unterschiede waren nicht so groß, wie sie Voigt angibt, und schienen von der Gleitung unabhängig zu sein. Die Querschnitte betrugen bei diesen Versuchen etwa 30 mm²; sie waren bedeutend größer als bei Voigt.

Die eigentliche Messung wurde an kreisförmigen Querschnitten von 5 bis 6 mm² ausgeführt.

Es ist bekannt, daß Steinsalz bei Zimmertemperatur ohne bleibende Deformation reißt, während es bei hohen Temperaturen ganz plastisch ist. O. Lehmann hat auf dieser Grundlage eine Hypothese von einer Homöotropie zweiter Art aufgestellt, die diese Erscheinung zu erklären suchte. In der Tat konnte bei Temperaturen unterhalb 200° C keine Spur einer Strukturveränderung am Lauediagramm bemerkt werden. Der Kristall riß ohne die Elastizitätsgrenze zu überschreiten. Trotz der größten Vorsicht konnten wir bei mehrfachen Versuchen bei 190° C kein Fließen des Steinsalzkristalls bekommen. Die Zerreißspannung zeigte keinen Gang mit der Temperatur zwischen — 190 und + 190° C und schwankte um 450 g/mm² mit einem zufälligen Fehler von etwa 5 Proz. (Kurve IV, Fig. 6).

Aus dem Vergleich mit der Kurve I (Fig. 6) sieht man, daß gerade bei 200° C die Elastizitätsgrenze bei 450 g/mm² liegt. Hier schneiden sich die Festigkeitskurve und die Kurve der Elastizitätsgrenze. Wir werden zeigen, daß beide Kurven sich weiter verlängern lassen und dabei ihren Gang behalten. Das verschiedene Verhalten von Steinsalz unterhalb und oberhalb 200° C ist genügend schon dadurch erklärt, daß unterhalb 200° C bei einer steigenden Belastung die Festigkeit früher überschritten als die Elastizitätsgrenze erreicht wird, während oberhalb 200° C das Gegenteil der Fall ist, der Kristall

fließt noch bevor er reißt. Im folgenden werden wir zeigen, daß noch eine zweite Erscheinung — die Verfestigung — hinzukommt, die den Unterschied im Verhalten noch viel stärker macht, als man erwarten sollte.

Bei Temperaturen oberhalb 200° C beobachtet man zunächst ein Fließen, das je nach der Belastung und Temperatur langsamer oder rascher vor sich geht. Bei Temperaturen kaum oberhalb 200° C beobachteten wir das Fließen 4 Tage lang, ohne daß der Kristall abgerissen ist. Bei 750° C dauert der Versuch etwa 5 Minuten. Dabei bildet sich eine Einschnürung, die immer dünner wird. Der Querschnitt bekommt an dieser Stelle die Form einer Ellipse mit wachsender Exzentrizität. Läßt man das Fließen genügend lange fortschreiten, so reißt schließlich der Kristall in einer Form, die mehr an eine Schneide erinnert als an einen Zylinder. Dieses Verhalten ist in letzter Zeit oft an Einkristallmetallen beobachtet und beschrieben worden.

Rechnet man nach der Zerreißung aus Belastungskraft und Endquerschnitt die Spannung aus, die im letzten Moment in dem kleinsten Querschnitt bestand, so bekommt man Zahlen, die die normale Festigkeit von 450 g/mm² weit überschreiten — bis 5000 g/mm². Und zwar wird die Festigkeit bei steigender Temperatur immer größer. Allerdings geht bei höheren Temperaturen auch das Fließen weiter und gibt eine immer stärkere Einschnürung. Es war ja von vornherein nicht zu erwarten, daß die Temperatur die Festigkeit vergrößern könnte. In der Tat, als der Kristall bei hoher Temperatur gezogen, dann abgekühlt und bei Zimmertemperatur zerrissen wurde, erhielt man dieselbe hohe Festigkeit von Tausenden Gramm/Quadratmillimeter. Wurde dagegen bei hohen Temperaturen die Belastung so rasch (aber ohne Stoß) gesteigert, daß die Härtung im Zeitpunkt, wo die Festigkeitsgrenze erreicht wurde, kaum begonnen hatte, so riß das Steinsalz auch bei 400 und 650° C bei etwa derselben Spannung von 440 bis 475 g/mm², wie bei Zimmertemperatur (Kurve IV, Fig. 6).

Wir können somit behaupten, daß die Festigkeit des undeformierten Kristalls auch oberhalb 200° fast unabhängig von der Temperatur und gleich der Festigkeit bei Zimmertemperatur bleibt. Die Verfestigung müssen wir der Strukturveränderung beim Fließen zuschreiben.

Als Maß der Strukturänderung an der Reißstelle können wir zunächst die Querschnittsverminderung betrachten (wir könnten auch mit demselben Erfolg die parallel laufende Vergrößerung der Exzentrizität des Querschnitts oder die Verlängerung der Laueflecke

*

benutzen). In der Fig. 7 ist die Festigkeit als Funktion von S/s aufgetragen, wobei S den Anfangs-, s den Endquerschnitt bedeutet. In der Kurve sind sowohl die Beobachtungen bei hohen Temperaturen wie auch solche nach Abkühlung auf Zimmertemperatur aufgetragen. Man sieht einen ganz regelmäßigen Gang; die Abweichungen sind genügend durch die oft fragliche Messung von s erklärt.

Wir haben uns noch überzeugt, daß die Querschnittsverminderung im wesentlichen nur als Maß der Strukturveränderung wirksam war. Wurde die Querschnittsverminderung nicht durch Fließen des Materials, sondern durch Abdrehen auf einer Drehbank ohne Strukturveränderung erzielt, so hatte sie keinen Einfluß auf die Festigkeit. Ein Kristall von 0,7 mm² Querschnitt hatte dieselbe Festigkeit wie bei 5 mm² und 30 mm², während ein Kristall, dessen Querschnitt durch Fließen von 5 mm² auf 0,7 mm² gesunken ist, eine Festigkeit von 2700 g mm² zeigen sollte.

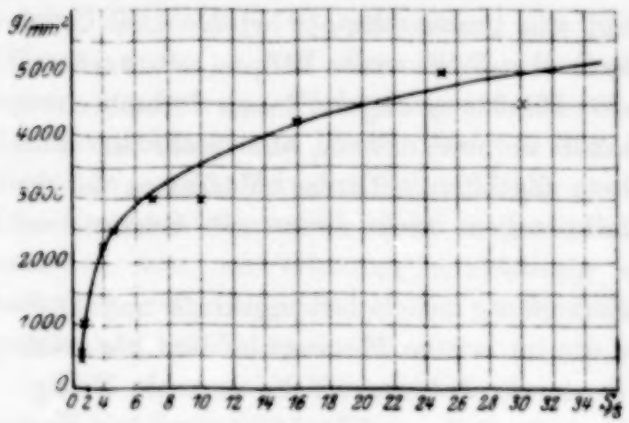


Fig. 7.

Die Erscheinung der Verfestigung durch Fließen vergrößert den Unterschied im Verhalten des Steinsalzes bei tiefen und hohen Temperaturen. Entweder bricht Steinsalz bei recht kleinen Kräften, oder aber, sobald die Elastizitätsgrenze glücklich erreicht ist, wird es immer fester und fließt ohne Bruch auch bei Kräften, die größer sind als die, welche den Bruch des Einzelkristalls bedingen. Die Hypothese einer zweiten Modifikation ist wohl überflüssig. Sie widerspricht auch dem Befund der Röntgenanalyse. Im monochromatischen Röntgenlicht untersucht zeigen das deformierte und das undeformierte Steinsalz genau dieselbe Gitterkonstante und Gitterstruktur. Statt von spröden und plastischen Körpern zu sprechen, müssen wir den spröden und plastischen Zustand desselben Körpers unterscheiden, die durch den Schnittpunkt der Festigkeitskurve mit der Kurve der Elastizitätsgrenzen getrennt sind.

4. Verfestigung. Die Erscheinung der Verfestigung durch Bearbeitung ist bekannt und findet eine weite technische Verwendung. Zu ihrer Erklärung wurden verschiedene Vorschläge gemacht, die aber kaum ausreichen.

a) Die Drehung der einzelnen Kristalle bringt sie in Stellungen, die einer größeren Elastizitätsgrenze und Festigkeit entsprechen. Bei Kristallen des regulären Systems kann man auf diese Weise eine Verfestigung auf das Doppelte richtig erklären. Eine 12 mal größere Festigkeit ist aber für Steinsalz in keiner Richtung gefunden worden, weder von Voigt noch von uns.

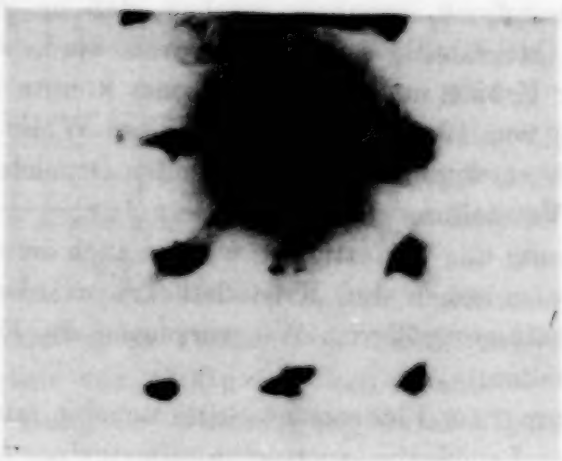
b) Eine Strukturänderung der einzelnen Kristallkörner ist durch den oben angeführten Befund der Röntgenanalyse im monochromatischen Licht ausgeschlossen.

c) Innere Spannungen zwischen den Kristallstücken existieren wohl. Ihre Größe wurde aus der Doppelbrechung geschätzt; sie überschreitet nicht 100 g/mm². Jedenfalls könnte eine Druckspannung die Zugfestigkeit höchstens auf das Doppelte vergrößern, auch dann, wenn wir die unmögliche Annahme machen, daß im gesamten Querschnitt alle Teile gleichzeitig zusammengepreßt sind, was ja bei Abwesenheit äußerer Kräfte undenkbar ist; sonst könnte man höchstens eine Verfestigung von 10 bis 20 Proz. auf diese Weise erklären. Die Zugfestigkeit nach vorangegangener bleibender Druckdeformation war entgegen dieser Vorstellung eher vergrößert.

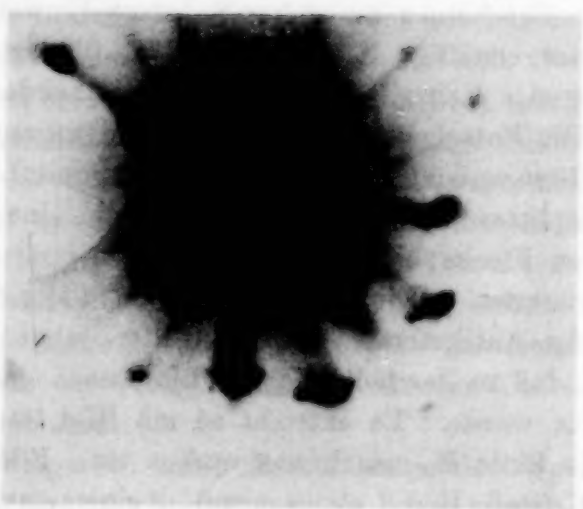
d) Zur Erklärung der Verfestigung werden auch amorphe Schichten herangezogen, die zwischen den Kristallstücken existieren sollen und deren Zusammenhalt vergrößern. Wir versuchen die Existenz solcher Schichten festzustellen.

Bei Beobachtung am Fluoreszenzschirm scheint tatsächlich neben der Streckung der Laueflecke auch eine allgemeine Aufhellung des Schirmes um das Röntgenbündel herum zu entstehen. Dies konnte entweder auf das Erscheinen amorpher Substanz hinweisen oder aber auf eine ganz unregelmäßige Kristallverteilung, die neben der regelmäßigen Drehung der Kristallstücke in der Rhombendodekaederfläche vor sich geht. Die Entscheidung mußte eine Photographie im monochromatischen Röntgenlicht bringen. Die vermeintlichen unregelmäßigen Kristallsplitter sollten Kreise bilden, die eine Verlängerung der gesetzmäßigen Flecke bilden. Zwischen den Kreisen wäre keine Schwärzung zu erwarten. Wir benutzten für die in Fig. 8 abgebildeten Photographien Ag-Antikathode mit Pd-Filter, aber eine so hohe Röhrenspannung, daß zu der hellen Ag K_α-Linie noch genügend weißes Licht beigemischt wurde. Es entsteht so ein Bild im weißen Licht, in dem aber die Linie K_α stark ausgeprägt ist. Bild 1 stellt den undeformierten Kristall, Bild 2 einen mittel-, 3 einen stark deformierten dar. Der Grund scheint in 2 und 3 stärker geschwärzt zu sein als in Bild 1; man sieht keine Andeutung einer Zusammenziehung der

1.



2.



3.

Fig. 8.

Schwärzung im Kreise eines Debyephotogramms. Wenn also Zwischenschichten existieren, so sind sie nach der Intensität der Schwärzung sehr dünn und eher amorph als feinkristallinisch.

Die Existenz amorpher Zwischenschichten ist somit nicht unmöglich; ihre Festigkeit mag groß sein. Trotzdem, da sie in jedem Querschnitt nur einen kleinen Teil bedecken, können sie die Festigkeit der Kristalle nicht wesentlich beeinflussen.

e) Die Krümmung der inneren Trennungsflächen kann wohl die Elastizitätsgrenze, nicht aber die Kristallfestigkeit beeinflussen.

Nimmt man an, daß die gemessene Festigkeit des Einkristalls von etwa 450 g/mm² wirklich die Spannung darstellt, bei welcher die Kohäsionskraft der abgetrennten Flächen überwunden wird, so ist die beobachtete Verfestigung kaum zu verstehen. Nun sprechen aber verschiedene Gründe gegen diese Annahme. Die theoretische, aus der so gut bewährten elektrischen Theorie der Kristallstruktur abgeleitete Festigkeit beträgt für die Fläche (100) etwa 200 kg mm². Allerdings ist die Rechnung für den absoluten Nullpunkt ausgeführt; doch sahen wir, daß der Temperatureinfluß nicht so bedeutend ist, um eine solche Diskrepanz zu erklären.

Wie auch die Kohäsionskräfte beschaffen sein mögen, es ist theoretisch jedenfalls zu erwarten, daß die Festigkeitsgrenze einem Maximum in der Kurve Spannung—Deformation entspricht, d. h. einem Punkt, wo der Elastizitätsmodul gleich Null wird. Im Gegensatz dazu ist das Hookesche Gesetz bis zur Festigkeitsgrenze gültig und der Modul zeigt noch keine Tendenz zur Verminderung.

Der zweite Differentialquotient der Energie gibt in der Nähe der Gleichgewichtslage den richtigen Wert der Kompressibilität. Es wäre doch sehr merkwürdig, wenn das Maximum desselben einen so falschen Wert der Festigkeit von einer ganz anderen Größenordnung ergeben sollte.

Es ist somit nicht ausgeschlossen, daß die tatsächliche Festigkeit, als die größte Kohäsionskraft pro Flächeneinheit bestimmt, die berechnete und nicht die beobachtete Größe hat. Die Zerreißung findet viel früher statt, als diese Grenze erreicht wird. Ist diese Überlegung richtig, so muß im Einkristall eine andere mehr nebensächliche Ursache die Zerreißung bewirken, und in der Verfestigung hätten wir nur eine Annäherung an die richtige Festigkeit durch Beseitigung eines Teils dieser Ursache.

Griffiths sieht eine solche Ursache in der Bildung feiner und scharfer Sprünge und hat auf dieser Grundlage eine neue Theorie der Festigkeit aufgebaut. Nehmen wir an, daß bei Überschreitung

der beobachteten Festigkeit von 450 g/mm² solche Sprünge auf der Oberfläche des Kristalls entstehen und durch Überspannung an ihren scharfen Enden weiter wachsen, so ist bald der ganze Kristall auseinandergezogen, ohne daß in irgend einem Moment in der ganzen Fläche die Kohäsion überwunden zu werden brauchte. Sind die feinen Sprünge schon von Anfang an an der Seitenfläche vorhanden, so gibt die „Festigkeit" 450 g/mm² die mittlere Spannung an, bei der die Sprünge durch viel stärkere Überspannungen an den Sprungöffnungen zu wachsen beginnen. Haben wir einen deformierten Mehrkristall vor uns, so geht jeder Sprung nur bis zur Grenze dieses Kristalls und führt nicht mehr zu einer Zerteilung des ganzen Kristallstabes.

Eine solche Vorstellung würde ohne weiteres die Voigtschen Versuche erklären und das Augenmerk auf die Oberfläche lenken. Es ist tatsächlich bekannt und von Wood im Liverpool Meeting hervorgehoben, daß Steinsalz im heißen Wasser biegsam wird, während es in ebenso heißem Öl spröde bleibt. Wir überzeugten uns, daß auch in kochender gesättigter Salzlösung der Kristall spröde bleibt, während in einem kälteren Wasser dünne Kristalle ganz plastisch sind. Wir stellten die Vermutung auf, daß warmes Wasser durch Lösen der Oberfläche die Sprünge rasch vernichtet und so den Kristall vor einem frühzeitigen Bruch schützt.

Fig. 9.

Wir versuchten den Zerreißversuch in heißem Wasser auszuführen. Es zeigte sich sofort, daß, trotzdem die Temperatur des Kristalls weit unterhalb 200° C lag, die Elastizitätsgrenze ohne Bruch überschritten wurde, und der Kristall begann unter gleichzeitiger Auflösung zu fließen. Die Laueflecke wurden auseinandergezogen in mehr oder minder lange Streifen. Im Moment des Zerreißens wurde das Wasser automatisch ausgegossen, so daß der Querschnitt des Kristalls hinterher nur wenig geändert werden konnte. Die Festigkeit, als der Quotient der Zuglast durch den Endquerschnitt bestimmt, erreichte dann Werte, die bis 30 und sogar 160 kg/mm² hinaufstiegen, d. h. die Größenordnung des theoretischen Wertes erreichten.

Einen recht demonstrativen Beweis der Verfestigung durch Wasser liefert der in Fig. 9 abgebildete Versuch. Das Stück hatte die Form 2, Fig. 4. Die Mitte wurde bis auf 20 mm² abgedreht und unter Wasser gestellt. Das Wasser reichte oben bis zu einer Stelle, die einen Querschnitt von 60 mm² besaß. Der mittlere Teil wurde bis auf

etwa 5 mm^2 aufgelöst. Bei der Belastung ist aber der Bruch nicht an der dünnen in Wasser liegenden Stelle von 5 mm^2, sondern an einer dicht über der Wasseroberfläche liegenden trockenen Stelle von 56 mm^2 Querschnitt eingetreten bei einer Belastung von etwa 25 kg. An der trockenen Bruchstelle war die Spannung 450 g/mm^2, der im Wasser liegende Teil hielt dabei eine Spannung von 5000 g/mm^2 ohne Bruch aus. Eine andere Steinsalznadel von etwa 0,1 mm Dicke, d. h. etwa 0,01 mm^2 Querschnitt hielt ohne Bruch eine Belastung von 1,5 kg aus (150 kg/mm^2).

Diese Zahlen liegen viel näher an dem theoretischen Wert (200 kg/mm^2) als an dem üblichen von 0,45 kg/mm^2.

Inwieweit bei diesen Versuchen, die ja von gleichzeitigem Fließen begleitet sind, die Beschleunigung und innere Reibung beteiligt sind, muß noch untersucht werden.

Nebenbei hat sich bei diesen Versuchen die Möglichkeit ergeben, die Elastizitätsgrenze unterhalb 200° C nicht nur für Druck, sondern auch für Zug zu beobachten. Die entsprechenden Werte sind in die Fig. 6, Kurve I, eingetragen.

Weitere Versuche über den Zusammenhang der elektrischen Kristalltheorie mit den Festigkeitserscheinungen bei Spaltung, Schiebung in verschiedenen Richtungen, sowie Beobachtungen anderer Kristalle sind im Gange und sollen den Gegenstand einer späteren Veröffentlichung bilden.

Die Mittel zu dieser Arbeit wurden mir zum großen Teil von der Wissenschaftlich-Technischen Abteilung des Volkswirtschaftsrates zur Verfügung gestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht für das ständige Entgegenkommen meinen Dank hier auszusprechen.

Für die sorgfältige und präzise Ausführung aller beschriebenen Apparate und Kristallpräparate bin ich Herrn Mechaniker E. Feldmann zu Dank verpflichtet. Die Konstruktion wurde von Herrn Ingenieur W. Dynkow ausgearbeitet.

Zusammenstellung.

1. Die Methode der Röntgenanalyse wurde zur Messung der Elastizität und zur Aufklärung der Plastizität und Festigkeit angewendet. Es zeigte sich, daß die plastische Deformation in einer Zerteilung des Kristalls in einzelne Teile besteht, die in der Rhombendodekaederfläche gleiten und sich dabei um verschiedene Winkel drehen.

2. Die Elastizitätsgrenze wurde als die Spannung bei beginnender Änderung des Röntgenbildes definiert, und es wurde festgestellt, daß sie eine eindeutig definierte Materialkonstante ist. Bei steigender

Temperatur sinkt die Elastizitätsgrenze und nimmt bei Annäherung an den Schmelzpunkt bis zu Null ab. Es scheint, daß dieser Zusammenhang eine allgemeine Gesetzmäßigkeit ausdrückt.

3. Die Festigkeit für Zug ist zwischen -190 und $+650^{\circ}$ C in erster Näherung von der Temperatur unabhängig und beträgt für Kreiszylinder in Richtung [100] etwa 450 g/mm².

Bei 200° C ist für diese Richtung die Elastizitätsgrenze gleich der Festigkeit. Unterhalb 200° C bricht Steinsalz ohne bleibende Deformation, oberhalb 200° C fließt Steinsalz ohne Bruch. Die Übergangstemperatur spröde-plastisch ist von der Orientierung und Deformationsart abhängig. Eine solche Temperatur existiert auch für andere Kristalle.

4. Die plastische Deformation vergrößert die Festigkeit von Steinsalz gegen Zug auf das Zwölffache.

5. Die Theorien der Verfestigung genügen zur quantitativen Erklärung der Verfestigung auch dann nicht, wenn ihre Behauptungen qualitativ richtig wären.

6. Die Diskrepanz zwischen theoretischer Festigkeit (200 kg/mm²) und Beobachtung (0,45 kg/mm²) ist zugunsten der Theorie zu erklären. Der Kristall bricht frühzeitig durch Oberflächeneffekte (wahrscheinlich feine Sprünge). Erneuert man während des Versuches immerzu die Oberfläche durch Lösen im Wasser, so bricht der Kristall nicht bei 450 g mm², erreicht die Elastizitätsgrenze bei etwa 700 g/mm² und fließt. Die Spannung an der Reißfläche kann dabei der theoretischen nahekommen. Es wurden Spannungen bis zu 160 kg/mm² an Steinsalz beobachtet.

Physikal.-Techn. Röntgeninstitut Petrograd, den 28. Dez. 1923.

Vorführung ungedämpfter elektrischer Schwingungen kleiner Frequenz.

Von **R. Pohl** in Göttingen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. Januar 1924.)

Mit technischen Papierkondensatoren von etwa 50 Mikrofarad und Transformatorspulen auf geschlossenem Eisenkern lassen sich leicht elektrische Schwingungen der Frequenz 1/sec erzeugen. Zum Nachweis der Schwingungen benutzt man ein kleines Drehspulamperemeter[1]). Das ist ein bekannter Vorführungsversuch, der wohl in wenigen Anfängervorlesungen fehlen wird.

Meist sind die Schwingungen derartiger Kreise stark gedämpft, weil die verfügbaren Selbstinduktionsspulen erheblichen Widerstand besitzen. Es bietet jedoch keine Schwierigkeit, einen solchen Kreis mit einer Selbststeuerung zu versehen, die „ungedämpfte" Schwingungen unterhält. Es genügt eine ganz einfache Hilfseinrichtung: Man benutzt den Amperemeterzeiger als Schalter, der bei jeder Schwingung in der richtigen Phase den Kondensator wieder auf die Anfangsspannung auflädt.

Die Figur zeigt das einfache Schema. Der Amperemeterzeiger ist, wie durch den Draht C angedeutet, mit dem Stromkreis leitend verbunden. Er berührt auf seinem Wege in der Richtung des Pfeiles den federnden Kontakt A. Die dadurch anwachsende Kondensatorladung läßt den Zeiger im Sinne des Pfeiles weiterwandern. Auf dem Rückweg macht der Zeiger keinen Kontakt, weil seine linke Seite durch den Isolationsstreifen J abgedeckt ist. Als Zeiger bewährt sich ein flaches, hochkant gestelltes Schablonenkupferblech. Der Kontakt A ist ein dünner federnder Messingdraht. Als Isolationsstreifen J genügt ein mit Fischleim aufgeklebtes Stückchen Papier. Das ganze Drehspulamperemeter ist so zusammengesetzt, daß man alle wesentlichen Teile gut im Projektionsbild erkennen kann. Als Vorschaltwiderstand w nimmt man zweckmäßig eine Glühlampe, die bei jeder Ergänzung der Kondensatorladung aufleuchtet. — Ich danke Herrn Dr. O. Lohaus sehr für die Ausführung dieser Arbeit.

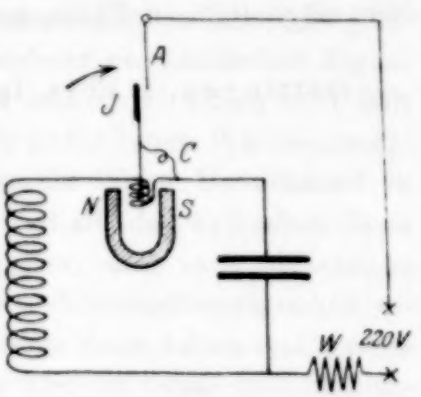


Fig. 1.

[1]) O. Martienssen, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 2, 1910.

Das Schaltwerk arbeitet trotz seiner primitiven Bauart mit großer Zuverlässigkeit. Es bietet keine Schwierigkeit, die Frequenz während des Ganges durch Verkleinerung oder Vergrößerung der Kapazität zu verändern. Die Tabelle gibt ein paar Zahlen für Schwingungsdauern zwischen 0,5 und 2 Sekunden.

Kapazität C μF	Schwingungsdauer τ Sekunden	$\frac{10 \cdot \tau}{\sqrt{C}}$	Kapazität C μF	Schwingungsdauer τ Sekunden	$\frac{10 \cdot \tau}{\sqrt{C}}$
6	0,53	2,16	40	1,19	1,89
10	0,65	2,05	120	1,95	1,79
20	0,88	1,97			

Wie man sieht, folgt die Frequenz der aus der Thomsonschen Formel berechneten nur in erster Annäherung. Die langsamen Schwingungen zeigen zu kurze Schwingungsdauern. Da bei ihnen die Dämpfung besonders groß ist, wird die Verzerrung der Sinuskurve bei jeder Ergänzung der Kondensatorladung erheblich. Entsprechende Abweichungen zeigen sich in geringerem Grade auch bei den technisch üblichen Anwendungen der Selbststeuerung.

Das kleine Instrument erläutert das Prinzip aller Selbststeuerung elektrischer Kreise in einfacher Anschaulichkeit. Von ihm führt ein einfacher Übergang zur Selbststeuerung hochfrequenter Kreise mit dem trägheitslosen Elektronenschalter.

Göttingen, I. Phys. Inst. d. Univ., Januar 1924.

Über die elektrische Leitfähigkeit und Umwandlungspunkte von Gläsern.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H.)

Von **Herbert Schönborn** in Berlin.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1924.)

Untersuchungen über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern bei höheren Temperaturen [1]) haben gezeigt, daß bei hohen Temperaturen im Gange des Ausdehnungskoeffizienten Anomalien auftreten, welche auf molekulare Umwandlungen im Glase hinzudeuten scheinen. Je nach der Glassorte findet sich bis zu Temperaturen von etwa 350 bis 500° C eine fast lineare Ausdehnung. Hieran schließt sich bei gut gekühlten, spannungsfreien Gläsern die „kritische Zone" des Glases, in welcher die Ausdehnung sehr stark zunimmt, woran sich wieder ein Gebiet einer fast linearen Ausdehnung anschließt, in welchem der Ausdehnungskoeffizient den zwei- bis siebenfachen Betrag erreicht wie unterhalb der kritischen Zone. Hierauf tritt Erweichung des Glases ein. Bei spannungshaltigen Gläsern geht der kritischen Zone erst eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten voraus, welche durch den Ausgleich innerer Spannungen bedingt ist.

Die in der „kritischen Zone" anzunehmenden molekularen Umwandlungen äußern sich auch im Gange anderer physikalischer Eigenschaften des Glases. Nach C. G. Peters und C. H. Cragoe [2]) fällt der Beginn einer von Tool und Valasek [3]) gefundenen Wärmeabsorption in die kritische Zone. White [4]) stellte einen Unterschied in der spezifischen Wärme oberhalb und unterhalb der kritischen Zone fest. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern Umwandlungspunkte erkennen lassen, welche ebenfalls in die kritische Zone fallen und welche eventuell weitere Schlüsse auf die Art der hier im Glase auftretenden Änderungen ermöglichen lassen.

Die zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern benutzte Methode ist der von Ambronn [5]) angegebenen nachgebildet

---

[1]) C. G. Peters u. C. H. Cragoe, Scient. Pap. Bur. of Stand. Nr. 393, 1920; Lafon, C. R. **175**, 955—958, 1922, Nr. 21; M. So, Tokyo Proc. Math.-Phys. Soc. **9**, 425, 1917—1918.

[2]) l. c.

[3]) Scient. Pap. Bur. of Stand. Nr. 358, 1920.

[4]) Amer. Journ. of Science **46**, Jan. 1919.

[5]) Phys. ZS. **14**, 112, 1913.

worden. Aus dem zu untersuchenden Glas wurden planparallele Plättchen geschliffen von etwa 3 mm Dicke und 20 mm Durchmesser und die beiden plangeschliffenen Begrenzungsflächen durch Bestreichen mit kolloidaler Graphitlösung und nachherigem Zusammensintern bei etwa 300° mit leitenden Graphitschichten versehen. Diese Plättchen wurden zwischen zwei eben geschliffene Nickelbacken geklemmt, welche die Stromzuführungen bildeten und durch Porzellanrohre von beiden Seiten zusammengedrückt wurden. Nickelbacken mit Plättchen waren in der Mitte eines etwa 25 cm langen, elektrisch geheizten Röhrenofens angeordnet. An den dem Glasplättchen abgekehrten Seiten waren beide Nickelbacken in der Mitte mit Bohrungen versehen, welche bis etwa 1 mm an die geschliffenen Seiten heranreichten. In diese Bohrungen wurden Silber-Konstantan-Thermoelemente geschoben, welche innerhalb der beiden Porzellanrohre nach außen geführt wurden.

Die Widerstandsmessungen wurden in der Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Den Strom lieferte eine 500-Periodenmaschine von etwa 100 Volt Spannung. Zwei Widerstände der Brückenanordnung waren leicht auswechselbare geeichte Graphitwiderstände [1]), welche je nach der Höhe des Glaswiderstandes passend gewählt werden konnten. Als variabler Widerstand wurde ein Stöpselrheostat benutzt. Eine störende Kondensatorwirkung des zwischen den beiden Nickelbacken liegenden Glasplättchens bei Benutzung von 500-Perioden-Wechselstrom trat nicht auf, denn es ließ sich stets ein hinreichend gutes Tonminimum im Telephon erreichen. Da bei zu großem Widerstand des Glasplättchens die Messungen zu unempfindlich wurden, konnten die Messungen mittels Wechselstrom nur bis zu einer Temperatur herab fortgesetzt werden, welche einem Widerstand der Glasprobe von etwa $5 . 10^5$ Ohm, also bei den hier benutzten Plättchendimensionen einem spezifischen Widerstand des Glases von etwa $5 . 10^6$ Ohm/cm entspricht. Bei tieferen Temperaturen mußte mit Gleichstrom von 110 Volt Spannung weiter gemessen und der Widerstand der Glasprobe aus Strom- und Spannungsmessungen bestimmt werden. Als Amperemeter wurde hierbei ein Millivoltmeter von Hartmann und Braun mit Fadenaufhängung, einem inneren Widerstand von 792 Ohm und Einteilung in 0,1 Millivolt benutzt, so daß ein Skalenteil einem Strome von $1{,}26 . 10^{-7}$ Amp. entspricht. Eine geringe Leitfähigkeit, welche sich bei Beginn der Messung schon bei Zimmertemperatur zeigte und auf eine geringe Oberflächenleitung infolge Feuchtigkeitsschichten zurück-

[1]) Skaupy u. Ewest, ZS. f. techn. Phys. 1, 167, 1920.

zuführen ist, konnte leicht durch Erhitzen des Ofens auf etwa 100° völlig entfernt werden.

An der Grenze der Gleich- und Wechselstrommessungen ergaben die Gleichstrommessungen mitunter etwas höhere Widerstandswerte als die Wechselstrommessungen, deren Ursache wohl in geringer Polarisation bei Gleichstrom zu suchen ist. Der Unterschied kann mehrere Prozent betragen und entspricht, verglichen mit der starken Widerstandsänderung beim Temperaturanstieg, einer Temperaturdifferenz bis zu 2° C. Bei den meisten Gläsern ließ sich ein direkter Anschluß der Gleich- und Wechselstrommessungen aber nicht erreichen, da sich bei Gleichstrom bei Stromdichten größer als etwa 3.10^{-5} Amp./cm² Polarisationserscheinungen störend bemerkbar machten und keine einwandfreien Messungen mehr ermöglichten. Die weiter unten zu besprechende lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Widerstandes und dem reziproken Werte der absoluten Temperatur erlaubte indessen eine bequeme Extrapolation, welche die Gleich- und Wechselstrommessungen zu vergleichen gestattete und (abgesehen von der oben erwähnten kleinen Differenz) einen guten Anschluß der nach beiden Methoden erhaltenen Kurven ergab.

Zwischen 500 und 600° C setzt im allgemeinen ein Verbrennen der Graphitschichten des Plättchens ein, wodurch diejenigen Teile der Glasoberfläche, welche schlechten Kontakt mit den Nickelbacken haben, nicht mehr wie vorher durch die Graphitschicht in leitender Verbindung mit den Nickelbacken stehen. Dies entspricht praktisch einer Querschnittsverminderung des Plättchens, welche sich in einer Zunahme des Widerstandes äußert. Durch ein Heruntergehen der Temperatur bis zu Werten, bei welchen die Messungen noch einwandfrei waren, und durch eine erneute Meßreihe läßt sich aber auch, bei allerdings zu kleinen Absolutwerten des Widerstandes, der Verlauf der Kurve festlegen und durch eine Parallelverschiebung der Anschluß an die ursprüngliche Kurve erreichen.

Aus den bisher ausgeführten Arbeiten über die Elektrizitätsleitung in Gläsern[1]) geht hervor, daß die elektrische Leitfähigkeit elektrolytischer Natur ist, wir demnach Ionenleitung anzunehmen haben, wobei infolge der zu großen Reibung der negativen Ionen sich in erster Linie die positiven Ionen an der Stromleitung beteiligen. Die Temperaturabhängigkeit ist nach Hinrichsen und Rasch[2]) gegeben durch eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Wider-

[1]) Literaturangaben befinden sich in der Arbeit von Ambronn, Ann. d. Phys. 58, 139, 1919.

[2]) ZS. f. Elektrochem. 14, 41, 1908.

standes und dem reziproken Werte der absoluten Temperatur von der Form $\log W = \frac{\nu}{T} + C$, wobei W der Widerstand, T die absolute Temperatur, ν und C Konstanten des betreffenden Glases bedeuten. Die Abhängigkeit beider Größen läßt sich somit in einem rechtwinkligen Koordinatensystem durch eine Gerade darstellen, deren Neigung zur Achse durch die Größe des Temperaturkoeffizienten gegeben ist.

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern bis zum Erweichungspunkte des Glases hinauf hat sich nun ergeben, daß die beiden die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bestimmenden Konstanten ν und C nur für ein bestimmtes Temperaturintervall Geltung besitzen. Es zeigt sich nämlich, daß in bestimmten Punkten eine Richtungsänderung der Geraden eintritt, daß also ein Umwandlungspunkt besteht, oberhalb desselben die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eine Änderung erfährt. Da der Knick der $\log W - \frac{1}{T}$-Geraden bei einer bestimmten Glassorte stets an ein und derselben Stelle gefunden wird, so muß die diesem Knick entsprechende Temperatur dem betreffenden Glase eigentümlich und nur von dessen chemischer Zusammensetzung abhängig sein.

Ein Vergleich mit dem Gange des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ergibt nun einen Zusammenhang zwischen der Lage des elektrischen Umwandlungspunktes und der eingangs erwähnten „kritischen Zone“ des Glases, in welcher eine starke Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten beobachtet wird. Die Kurven für die thermische Ausdehnung, welche dies veranschaulichen sollen, wurden mit einem von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, gelieferten Apparat auf photographischem Wege aufgenommen. In einem elektrisch geheizten Metallzylinder sind in Richtung der Zylinderachse drei Bohrungen angebracht, derart, daß an den Stirnseiten des Zylinders die drei Löcher einen rechten Winkel miteinander bilden. In diese werden 10 cm lange, an den Enden zugespitzte Stäbe eingeführt. Im Scheitel befindet sich ein Quarzstab, in der zweiten Bohrung ein Stab von bekanntem Ausdehnungskoeffizienten, z. B. Konstantan, und in der dritten ein Stab von dem zu untersuchenden Glase. Auf die drei etwas aus der Stirnseite des Ofens herausragenden Spitzen wird durch eine Feder eine Platte mit einem Spiegel gedrückt, welcher eine auf ihn fallende Lichtmarke auf ein Blatt Bromsilberpapier wirft und auf diesem infolge der verschiedenen Wärmeausdehnung der drei Stäbe eine Kurve beschreibt. Diese setzt sich aus zwei zueinander senk-

rechten Bewegungen zusammen. Die eine ist durch die Differenz der uns bekannten Ausdehnungskoeffizienten des Quarz- und Konstantanstabes bedingt und gestattet bei Kenntnis der Vergrößerung des Apparates eine Teilung der einen Koordinate in Temperaturgrade. Die dazu senkrechte Bewegung ist durch die Differenz der Ausdehnungen des Quarz- und des zu untersuchenden Glasstabes gegeben, so daß wegen der im Vergleich zu Glas geringen Quarzausdehnung

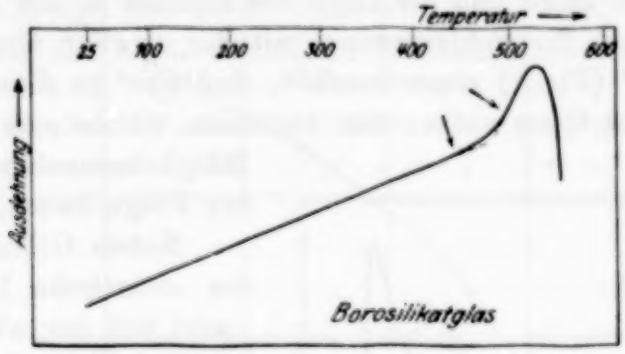


Fig. 1.

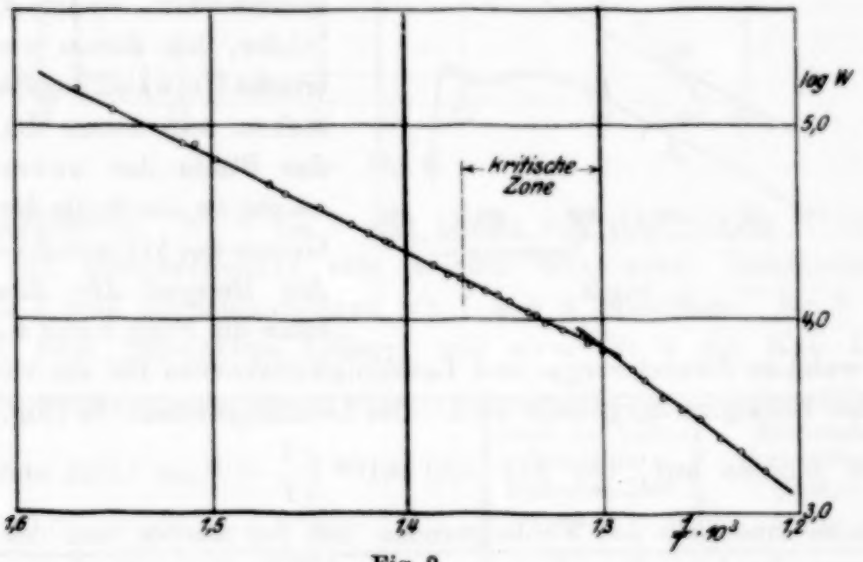


Fig. 2.

die zweite Koordinate auf dem Photogramm annähernd die Ausdehnung des Glasstabes angibt.

Die Figg. 1 und 2 geben die Ausdehnungskurve (Fig. 1) und die Leitfähigkeitskurve (Fig. 2) für ein Borosilikatglas wieder. Bis zur Temperatur von 455° besteht eine regelmäßige Längenzunahme. Von 455 bis 495° reicht die „kritische Zone", deren Grenzen im Photogramm sich auf etwa $\pm$ 5° feststellen lassen. Hierauf folgt das Gebiet des nahezu konstanten hohen Ausdehnungskoeffizienten, bis bei etwa 525° ein Abfall der Kurve infolge Erweichung des Glases eintritt.

Die Leitfähigkeitsmessungen (Fig. 2) zeigen das Gesetz von Hinrichsen und Rasch einer linearen Beziehung zwischen dem Logarithmus des Widerstandes und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur bestätigt. Bei 497° $\left(\frac{1}{T} \cdot 10^3 = 1{,}300\right)$ befindet sich ein Knick, so daß oberhalb und unterhalb dieser Temperatur die beiden Konstanten ν und C verschiedene Werte besitzen. Ein Vergleich beider Kurven zeigt, daß die Lage des Knickes in der Leitfähigkeitskurve innerhalb der Fehlergrenzen mit der oberen Grenze der „kritischen Zone" (Fig. 1) zusammenfällt, daß also an dieser Stelle Umwandlungen im Glase aufzutreten beginnen, welche eine stärkere Leitfähigkeitszunahme des Glases zur Folge haben.

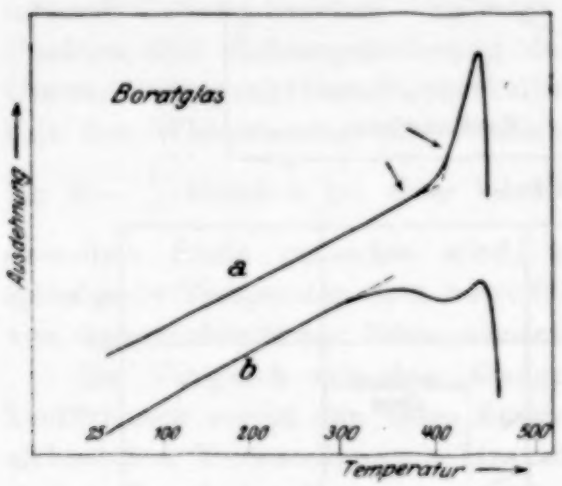


Fig. 3.

Neben Gläsern, bei denen der elektrische Umwandlungspunkt mit der oberen Grenze der kritischen Temperatur zusammenfällt, finden sich auch solche, bei denen zwei elektrische Umwandlungspunkte bestehen, von denen der eine an der Stelle der unteren, der zweite an der Stelle der oberen Grenze der kritischen Zone liegt. Als Beispiel für diesen Fall seien die Figg. 3 und 4 gegeben, in welchen Ausdehnungs- und Leitfähigkeitskurven für ein kieselsäurefreies Boratglas dargestellt sind. Die Leitfähigkeitskurve (Fig. 4) weist zwei Knicke auf, bei 375 und 410° $\left(\frac{1}{T} \cdot 10^3 = 1{,}542 \text{ und } 1{,}462\right)$, welche innerhalb der Fehlergrenzen mit der oberen und der unteren Grenze der kritischen Zone zusammenfallen, die sich aus dem Photogramm (Fig. 3, a) zu 365 und 420° ergeben. Diese kieselsäurefreien Boratgläser sind auch deshalb von großem Interesse, weil bei ihnen der Unterschied der thermischen Ausdehnungskurven von gut gekühltem und von spannungshaltigem Glase ganz besonders deutlich zutage tritt. Bei dem spannungshaltigen Glase (Fig. 3, b) reicht die gleichmäßige Ausdehnung nur bis etwa 310°, bei welcher Temperatur eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten eintritt. Dies entspricht nun gerade derjenigen Temperatur, bei welcher, wie die Beobachtung der Doppelbrechung eines anfangs sehr stark doppelbrechenden Würfels

im Polarisations-Heizmikroskop zeigte, sich die Spannungen merklich auszugleichen beginnen, so daß die bei etwa 310° einsetzende Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten auf den Ausgleich innerer Spannungen zurückzuführen ist.

In nachstehender Tabelle sind einige Gläser mit den Grenzen ihrer kritischen Zone und ihren elektrischen Umwandlungspunkten

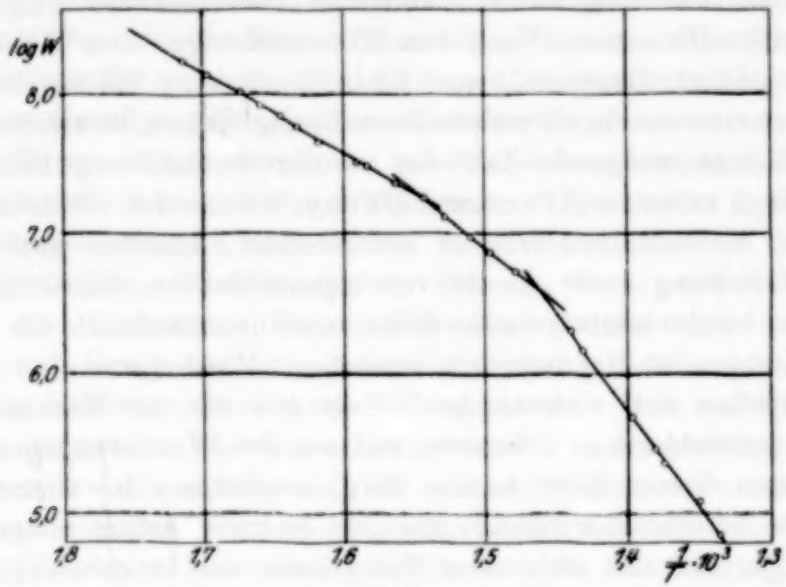


Fig. 4.

zusammengestellt. Nr. 1 bis 3 sind Gläser von sehr hohem Natriumgehalt und entsprechender sehr starker elektrischer Leitfähigkeit. Nr. 4 bis 6 sind Borosilikatgläser, Nr. 7 und 8 Bleigläser. Nr. 9 und 10 sind zwei natronfreie Gläser, und zwar Nr. 9 ein Kali-Blei-,

Glas	Obere und untere Grenze der kritischen Zone °C	Elektrische Umwandlungspunkte °C
1. Kalk-Magnesiaglas	450—495	(455) 498
2. Thüringer Glas	458—480	492
3. Schott 397^{III}	455—485	(455) 488
4. Borosilikatglas (20 Proz. B_2O_3)	455—495	497
5. „ (16 „ B_2O_3)	480—525	487 u. 524 (512)
6. „ (10 „ B_2O_3)	525—565	560
7. Bleiglas (21 Proz. PbO)	390—420	384 und 418
8. „ (30 „ PbO)	400—430	428
9. Kali-Bleiglas	405—440	441
10. Kali-Borosilikatglas	495—535	542
11. Barium-Natron-Alumoboratglas	365—420	375 und 410
12. Kalk-Natron-Alumoboratglas	455—500	468 und 498

Nr. 10 ein Kali-Borosilikatglas. Nr. 11 und 12 sind kieselsäurefreie Boratgläser. Bei Nr. 1 und 3 wird der erste (in Klammern angegebene) Wert nur zeitweilig erhalten, während bei Nr. 5 an Stelle der beiden Umwandlungspunkte 487 und 524°, mitunter auch nur ein einziger bei 512° gefunden wird.

Entsprechend der elektrolytischen Natur der Stromleitung im Glase besitzt der elektrische Widerstand einen starken negativen Temperaturkoeffizienten. Nach den Untersuchungen von Kraus und Darby[1]) scheint dieser in erster Linie durch eine bei zunehmender Temperatur eintretende vermehrte Ionenbeweglichkeit, in zweiter Linie erst durch eine steigende Zahl der an der Stromleitung beteiligten Ionen bedingt zu sein. Kraus und Darby, welche den Stromleitungsprozeß bei Kalk-Natron-Gläsern untersuchten, konnten nachweisen, daß bei Benutzung einer Anode von geschmolzenem Silbernitrat die in das Glas hineinelektrolysierten Silberionen quantitativ die die Stromleitung besorgenden Natriumionen ersetzten. Hierbei war eine scharfe Grenze zwischen den eintretenden Silber- und den zur Kathode wandernden Natriumionen zu erkennen, und aus der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Grenzschicht konnte die Beweglichkeit der eintretenden Silberionen berechnet werden. Aus den in ihrer Arbeit mitgeteilten Zahlen folgt, daß mit steigender Temperatur die Ionenbeweglichkeit etwas weniger stark ansteigt als die elektrolytische Leitfähigkeit, während der Prozentsatz der sich an der Stromleitung als Ionen beteiligenden Natriumatome nur um ein geringes zunimmt.

Betrachten wir nun ein Glas mit nur einem elektrischen Umwandlungspunkt, welcher mit der oberen Grenze der kritischen Zone zusammenfällt, so nimmt die elektrische Leitfähigkeit, nach Kraus und Darby also auch annähernd die Ionenbeweglichkeit, dem $\log W = \frac{\nu}{T} + C$-Gesetz entsprechend, bis zu dieser Temperatur ganz gesetzmäßig zu. Der Beginn der kritischen Zone, welcher sich bei dem angeführten Borosilikatglas (Fig. 2) bei 455° in einer stärkeren Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten äußert, zeigt sich im Gange der elektrischen Leitfähigkeit (Fig. 1) in keiner Weise angedeutet. Hieraus folgt, daß die stärkere Längenzunahme in der kritischen Zone bei diesem Glase kaum durch eine wesentliche Zunahme der Beweglichkeit der Moleküle verursacht sein kann; wäre letzteres der Fall, so müßte auch die Ionenbeweglichkeit und damit auch die Leitfähigkeit stärker anwachsen, als der Gleichung $\log W = \frac{\nu}{T} + C$ ent-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2783, 1922.

spricht, wenn man nicht die wenig wahrscheinliche Annahme machen wollte, daß die zu große Ionenbeweglichkeit durch eine Abnahme der an der Stromleitung sich beteiligenden Ionen gerade kompensiert wird. Es sind demnach an dieser Stelle nur solche Änderungen im Glase möglich, welche nur im Falle zweier elektrischer Umwandlungspunkte die Bildung neuer Ladungsträger zur Folge haben.

An der Stelle der oberen Grenze der kritischen Zone ist nun bei jedem der untersuchten Gläser ein elektrischer Umwandlungspunkt festgestellt worden. Die stärkere Zunahme der Leitfähigkeit kann ihren Grund sowohl in einer stärkeren Zunahme der Anzahl als auch der Beweglichkeit der Ionen haben. Am wahrscheinlichsten ist wohl die Annahme von bei dieser Temperatur beginnenden molekularen Umwandlungen, welche eine immer steigende Anzahl von Ladungsträgern bedingen. Hierfür spricht die von Tool und Valasek[1]) und von So[1]) gefundene Wärmeabsorption, welche nach einer von Peters und Cragoe[1]) aufgestellten Tabelle gerade an der oberen Grenze der kritischen Zone ihren Anfang nimmt. Man muß sich dann eine mit steigender Temperatur immer weiter fortschreitende Dissoziation von im Glase ursprünglich vorhandenen komplexen Silikat- bzw. Boratmolekülen vorstellen, wodurch sich ein an Ionen immer reicherer Gleichgewichtszustand einstellt und die Leitfähigkeit stärker als vorher zunehmen muß. Weiterer Aufschluß ließe sich eventuell nach der Methode von Kraus und Darby erhalten, wodurch sich dann feststellen ließe, in welchem Maße eine Zunahme der Ionenbeweglichkeit und des Ionisationszustandes für die vermehrte Leitfähigkeit verantwortlich ist.

Interessante Verhältnisse liegen vor, wenn die Widerstandsmessungen bei abnehmender Temperatur ausgeführt werden. Bei den meisten Gläsern decken sich die Leitfähigkeitsmessungen für steigende und für fallende Temperaturen, d. h. also, die Stärke der Ionisation ist in beiden Fällen die gleiche, und die bei einem elektrischen Umwandlungspunkt angenommene Dissoziation ist völlig umkehrbar; es besteht ein Dissoziationsgleichgewicht, welches allein von der Temperatur abhängig ist. Einige Gläser ergeben aber bei Temperaturabnahme einen Leitfähigkeitsverlauf, wie er in Fig. 5a für ein Borosilikatglas dargestellt ist. Das Glas zeigt den üblichen Leitfähigkeitsverlauf mit dem elektrischen Umwandlungspunkt bei *A*. Wird die Messung im Punkte *B* unterbrochen und die Widerstände bei abnehmender Temperatur gemessen, so ergeben sich jetzt kleinere Widerstandswerte

[1]) l. c.

(in der Figur durch Kreuze bezeichnet), wenn auch die lineare Beziehung zwischen log W und $\frac{1}{T}$ weiter erfüllt ist, allerdings mit veränderten Konstanten ν und C. Trifft diese Gerade dann die ursprüngliche in C, so fallen die Werte mit den bei steigender Temperatur gefundenen wieder zusammen. Der Grund für diesen verschiedenen Verlauf kann nicht in einem zu langsamen Einstellen des Gleichgewichtszustandes gesucht werden, da selbst ein etwa einstündiges Konstanthalten der Temperatur keine Widerstandszunahme erkennen läßt. Der verschiedene Leitfähigkeitsverlauf bei steigender und bei fallender Temperatur spricht dann dafür, daß die Rückbildung der molekularen Umwandlungen nach einem anderen Gesetz geschieht als

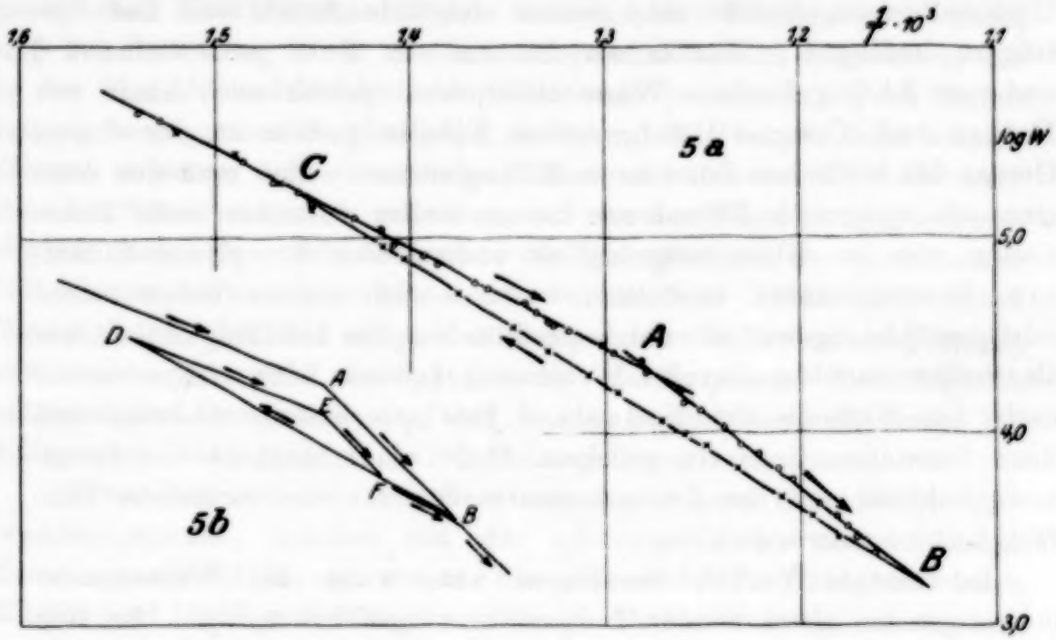


Fig. 5.

diese Umwandlung selbst, so daß die Rückbildung erst bei einer tieferen Temperatur vollendet ist, als die Umwandlung bei steigender Temperatur begonnen hatte. Hiermit stehen die Beobachtungen von Tool und Valasek [1]) über Wärmeabsorption oberhalb der kritischen Zone in Übereinstimmung, welche fanden, daß der Bereich der bei Abkühlung stattfindenden Wärmeentwicklung sich zu tieferen Temperaturen herab erstreckt, als der Beginn der Wärmeabsorption beim Temperaturanstieg. Wird der Ofen jetzt wieder von neuem erwärmt, so ergibt sich ein verschiedener Leitfähigkeitsverlauf, je nachdem bei der Abkühlung die Umwandlungstemperatur A überschritten war

[1]) l. c.

oder nicht. Es zeigt sich bei diesem Glase, daß das Überschreiten der Umwandlungstemperatur A bei der Temperaturumkehr eine Richtungsänderung der $\log W - \frac{1}{T}$-Geraden hervorruft. Vier Fälle sind bei einer Temperaturumkehr möglich:

1. Der Temperaturanstieg wird unterbrochen noch ehe die Umwandlungstemperatur A erreicht ist, und bei abnehmender Temperatur weiter gemessen. Die Kurven für steigende und für fallende Temperatur fallen zusammen, d. h. Ionenbeweglichkeit und Dissoziationszustand sind nur von der Temperatur abhängig.

2. Die Erwärmung wird bis über die Umwandlungstemperatur A hinaus fortgesetzt. Bei fallender Temperatur ergeben sich andere Widerstandswerte (Fig. 5a); Bildung und Rückbildung der bei der Umwandlungstemperatur A einsetzenden molekularen Umwandlungen folgen verschiedenen Gesetzen.

3. Das Glas wird bis über die Umwandlungstemperatur A hinaus erwärmt, dann etwas abgekühlt und, noch ehe die Umwandlungstemperatur erreicht ist, von neuem erwärmt. Die bei diesem erneuten Erwärmen gemessenen Widerstandswerte liegen auf der Geraden BC (Fig. 5a). Die bei Abkühlung durch Wiedervereinigung der Ionen entstandenen Moleküle, eventuell Zwischenprodukte (Fall 2) zerfallen leichter als die ursprünglich vorhandenen.

4. Das bis über die Umwandlungstemperatur hinaus erwärmte Glas wird wieder bis über diese Temperatur hinaus, aber noch nicht bis zur Temperatur C (Fig. 5a) abgekühlt. Es ergibt sich folgender in Fig. 5b schematisch wiedergegebene Widerstandsverlauf: Zunächst der schon in Fig. 5a angegebene Gang: Umwandlung in A, Abkühlung von der Temperatur B ab. Wird nun von D ab erneut erwärmt, so liegen die Widerstandswerte nicht wieder wie in Fall 3 auf der Geraden BC (Fig. 5a), sondern es ändert sich die Leitfähigkeit wie früher, entsprechend der Ionenbeweglichkeit und dem Dissoziationszustand oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur: Gleiche Leitfähigkeitszunahme wie beim ersten Erwärmen, Beginn der molekularen Umwandlungen in E. Ist in F dann die Leitfähigkeit erreicht, welche vorher beim Abkühlen bestand, so findet jetzt, entsprechend Fall 3, ein Zerfall der beim Abkühlen gebildeten Moleküle statt, bis beim Erreichen des Punktes B wieder der Zerfall der ursprünglich vorhandenen Moleküle einsetzt.

Die eben geschilderten Verhältnisse bei der Temperaturumkehr treten ganz besonders bei Glas Nr. 5 der Tabelle auf. Die Tatsache, daß bei diesem Glase mitunter an Stelle der beiden Umwandlungs-

punkte bei 487 und 524° nur ein einziger bei 512° gefunden wird, macht die Annahme wahrscheinlich, daß bei der Abkühlung eines bis über den Umwandlungspunkt hinaus erwärmten Glases Zwischenprodukte gebildet werden, welche auch noch längere Zeit nach der Abkühlung bestehen bleiben können.

Der in den Ausdehnungskurven durch den plötzlichen starken Abfall der Kurven bezeichnete Erweichungspunkt des Glases kennzeichnet physikalisch keinen charakteristischen Punkt des Glases. Gläser besitzen keinen definierten Schmelzpunkt, sondern ein ausgesprochenes Schmelzintervall und gehen oberhalb der kritischen Zone mit steigender Temperatur immer leichter in den plastischen Zustand über, so daß die in den Ausdehnungsphotogrammen scharf bezeichnete Lage des Erweichungspunktes von den Versuchsbedingungen, d. h. Heizgeschwindigkeit und auf den Probestab ausgeübten Druck, abhängig sein muß. Auch die elektrische Leitfähigkeit zeigt bei der sichtbaren Erweichung des Glases keine Änderung. Wird die Messung einigermaßen schnell ausgeführt, so daß das eingespannte Glasplättchen nicht zu stark deformiert wird, so kann die Messung ein großes Stück bis über die in den Ausdehnungsphotogrammen bezeichnete Erweichungstemperatur hinaus fortgesetzt werden, ohne daß sich ein Abweichen von der $\log W - \frac{1}{T}$-Geraden bemerkbar macht.

Zusammenfassung.

1. Das Gesetz von Hinrichsen und Rasch: $\log W = \frac{\nu}{T} + C$ zeigt sich für die untersuchten Gläser bestätigt.

2. Bei für die einzelnen Gläser charakteristischen Temperaturen ändern sich plötzlich die Konstanten ν und C. Dies deutet auf molekulare Umwandlungen im Glase hin.

3. Die elektrischen Umwandlungspunkte fallen mit der oberen bzw. mit der unteren und der oberen Grenze der „kritischen Zone" zusammen. Diese Grenzen ergeben sich aus den Kurven der thermischen Ausdehnung, welche mit einem photographisch registrierenden Apparat aufgenommen wurden.

4. Nach Überschreiten des elektrischen Umwandlungspunktes ergibt sich bei einigen Gläsern bei Temperaturabnahme eine andere Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit als beim Temperaturanstieg. Hier ist bei der Abkühlung die Bildung von Zwischenprodukten anzunehmen.

5. Das Gesetz von Hinrichsen und Rasch ist bis über den Erweichungspunkt des Glases hinaus erfüllt.

Über die beim Anätzen krummflächiger und hohler Metallkristalle auftretenden Körperformen.

Von **R. Gross** in Greifswald, **F. Koref** und **K. Moers** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. [Eingegangen am 6. Februar 1924 [1]).]

F. Becke [2]), A. Johnsen [3]), W. Schnorr [4]), W. Poppe [5]) u. a. haben die Auflösungs- und Wachstumserscheinungen an ebenflächigen Kristallgebilden in Zusammenhang gebracht, indem sie für jede am Kristall auftretende Form und für bestimmte physikalische Bedingungen eine bestimmte Wachstums- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit annahmen, die durch Messung festgestellt werden konnte. R. Gross [6]) wandte die Methode auf krummflächige und hohle Kristallkörper an, indem er für jedes Flächenelement der Kristalloberfläche eine Wachstums- bzw. Lösungsgeschwindigkeit annahm, die für bestimmte physikalische Bedingungen mit der Verschiebungsgeschwindigkeit einer gleichgelegenen Kristallfläche endlicher Größe nahezu übereinstimmt. Man gelangt so zu geschlossenen Bezugsflächen der Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit, die je nach Wahl des Vorzeichens der Radienvektoren für einen der beiden Vorgänge gelten. Eine für gegebene physikalische Bedingungen einmal festgelegte Bezugsfläche gestattet umgekehrt, die Form konstruktiv abzuleiten, die ein beliebig gestalteter Ausgangskörper annimmt, wenn er eine bestimmte Zeit der Auflösung ausgesetzt wird. Die Konstruktion liefert das überraschende Ergebnis, daß die Begrenzung hohler Kristallstücke schließlich nur von Flächenelementen geringster und die Begrenzung gewölbter Kristallstücke nur von Flächenelementen größter Wachstumsgeschwindigkeit gebildet wird. Die einschlägigen Verhältnisse werden dadurch besonders übersichtlich, daß erfahrungsgemäß für Wachstum und Auflösung die Minima und Maxima in den gleichen kristallographischen Positionen liegen, d. h. daß z. B. bei einem gewachsenen Kristallwürfel in untersättigter Lösung der größte Substanzverlust

---

[1]) Die Arbeit wurde im Sommer 1922 ausgeführt und wird aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht.

[2]) F. Becke, Tscherm. min. petr. Mitt. **11**; ferner **5**, **6**, **7**, **8** (1890).

[3]) A. Johnsen, Auflösung und Wachstum der Kristalle. Leipzig 1910.

[4]) W. Schnorr, ZS. f. Krist. **54**, 289, 1914.

[5]) W. Poppe, N. Jahrb. f. Min. etc., Beil.-Bd. **38**, 363, 1915.

[6]) R. Gross, Abh. sächs. Ges. d. Wiss., math. phys. Kl. **35**, 137, 1918.

gerade an den Ecken und Kanten eintritt. Diese Gesetzmäßigkeiten wurden durch die Untersuchungen von N. Gross[1]) an Voll- und Hohlkugeln von Gips bestätigt.

Bei der Schwierigkeit der einschlägigen geometrischen und physikalischen Vorstellung ist eine neue Prüfung der Grossschen Konstruktionsmethoden und Schlußfolgerungen bei chemisch andersartigen Körpern nicht unwichtig; als besonders geeignet hierfür haben sich Metallkristalle erwiesen. Daß zylindrische Metallkristalle beim Anätzen Flächen ausbilden, wurde von W. Böttger[2]) am Wolframeinkristallfaden gezeigt, Lage und kristallographische Natur der entstandenen Ätzflächen wurde von R. Gross und N. Blassmann[3]) festgestellt. Die kristallographische Lagenbestimmung der Ätzflächen wurde in letzterer Arbeit erreicht, indem man die röntgenometrische mit der goniometrischen Untersuchung kombinierte. Es ergab sich gemäß der Forderungen der Konstruktion die verlangte gegensätzliche Beziehung zwischen Ätzflächen und den bekannten Wachstumsformen. Neuerdings ließ sich nun eine viel empfindlichere Prüfung vornehmen an Kristallen, die so geformt sind, daß sie ganz nach Art der Gipsringe und Gipshohlkugeln behandelt werden können.

Ausgangskörper ist bei diesen Experimenten ein schraubenlinienförmig ausgebildeter Wolframkristall, bei dem die Kristallachsen, unabhängig von der Krümmung des Drahtzylinders, im ganzen Gebilde parallel bleiben. Man erhält einen solchen Körper, indem man den einheitlichen Kristall in dem vorher schon zur Schraubenform gewundenen Draht unter Aufzehrung des ihn erfüllenden Kristallhaufwerks wachsen läßt, wobei eine Richtungsänderung der kristallographischen Achsen vermieden wird. Der schraubenförmige Kristall verhält sich gerade so, wie wenn er aus einem großen homogenen Kristall herausgeschnitten worden wäre. Die Ganghöhe der Schraube war bei den Experimenten im Verhältnis zum Schraubendurchmesser so gering, daß sich ein Schraubengang kristallographisch nahezu nach Art eines Kreisringes behandeln ließ. Da verschiedene Lagen der Kristallachsen zur Schraubenachse vorkommen können, sind die Ätzerscheinungen bei verschiedenen Drähten naturgemäß vielgestaltig. Im folgenden wollen wir uns auf ein besonders übersichtliches Beispiel beschränken, bei dem eine dreizählige Achse mit der Schraubenachse zusammenfällt.

[1]) N. Gross, ZS. f. Krist. **57**, 145, 1922.
[2]) W. Böttger, ZS. f. Elektrochem. **23**, 121, 1917.
[3]) R. Gross und N. Blassmann, N. Jahrb. f. Min. etc., Beil.-Bd. **42**, 728, 1919.

In Fig. 1 ist ein Querschnitt senkrecht zur Schraubenachse als Silhouette photographiert. Da der Schraubengang nicht vollkommen eben ist, so fehlt ein Stück des Umfanges in der ebenen Figur, die Form läßt sich jedoch leicht näherungsweise nach Art eines Kreisringes ergänzen. Der Beschreibung werden die Verhältnisse des ergänzten Bildes zugrunde gelegt. Der Drahtzylinder war ehemals von kreisförmigem Querschnitt mit 0,0023 cm Durchmesser, er bildet (von der Räumlichkeit des Schraubenganges abgesehen) einen Kreisring mit 0,008 cm Innen- und 0,0126 cm Außendurchmesser. Nach 35 Minuten Ätzung in alkalischer Ferricyankaliumlösung sind an der äußeren Peripherie sechs zur Zeichenebene senkrechte Verflachungen entstanden, die in ziemlich scharfen Kanten zusammenstoßen. An der Innenperipherie haben sich ebenfalls senkrecht zur Zeichenebene sechs Begrenzungsstücke gebildet, die jedoch hier keine merkliche Krümmung aufweisen. Die sechs Kanten, in denen diese Stücke zusammenstoßen würden, sind durch Übergangsrundungen oder sogar durch kantenabstumpfende Abflachungen ersetzt, doch kann man bei der Kleinheit des Präparates an Unzulänglichkeit der experimentellen Bedingungen denken, so daß diese Eigentümlichkeit in der Konstruktion vernachlässigt werden soll. Wie durch ihre gekrümmte bzw. ungekrümmte Form, so unterscheiden sich die Verflachungen der äußeren und inneren Peripherie vor allem durch ihre Lage. Zieht man vom Zentrum des Schraubenganges eine Senkrechte zu einer Innenverflachung, so trifft sie auf eine Ecke des äußeren Umfanges. Zieht man einen Radius durch die Ecke des inneren Sechsecks, so trifft man die Mitte der äußeren Verflachung. Die Erklärung dieser auffälligen Erscheinung liefert die Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeiten (Fig. 2). $a\,b\,c\,d\,e\,f$ (in der Zeichnung schraffiert) ist der durch Ätzung entstandene, näherungsweise zu einem geschlossenen Ring ergänzte Lösungskörper, $a'\,b'\,c'\,d'\,e'\,f'$ der vor der Ätzung vorhandene Ausgangskörper. Um nun die Lösungsgeschwindigkeit in einer bestimmten Richtung zu finden, zieht man senkrecht zu der betreffenden Richtung je eine Tangente an die Peripherie des Ausgangskörpers und an die Begrenzungskurve des aus dem Ausgangskörper entstandenen Lösungskörpers, z. B. $A\,B$ und $C\,D$. Der Abstand zwischen $A\,B$ und $C\,D$ entspricht dann derjenigen Strecke, um die sich das von $A\,B$ gestreifte Oberflächenelement während der Ätzung nach dem Zentrum O des Kreisringes hin verschoben hat. Dividiert man diese Strecke durch die Zeit des Ätzexperimentes, so erhält man die Auflösungs-

Fig. 1.

geschwindigkeit in der zu CD bzw. AB senkrechten Richtung OE. Indem man diese Konstruktion für jeden Punkt des Querschnittes $abcdef$ durchführt, erhält man eine Schar von Lösungsgeschwindigkeiten, die sich um O herum in entsprechender Lage antragen lassen. Sie beschreiben eine Kurve, die wegen des großen Unterschiedes zwischen Maximum und Minimum schwer einzuzeichnen ist. Es wurden daher die Quadratwurzeln der Lösungsgeschwindigkeiten in stark vergrößertem Maßstab als Kurve $FGHJKL$ eingetragen. Die Strecke OH entspricht einer Lösungsgeschwindigkeit von $24{,}3 \cdot 10^{-7}$, die Strecke OJ entspricht $6{,}43 \cdot 10^{-7}$, die Strecke OE, das ist die Geschwindigkeit des der Grenzneigung entsprechenden Oberflächen-

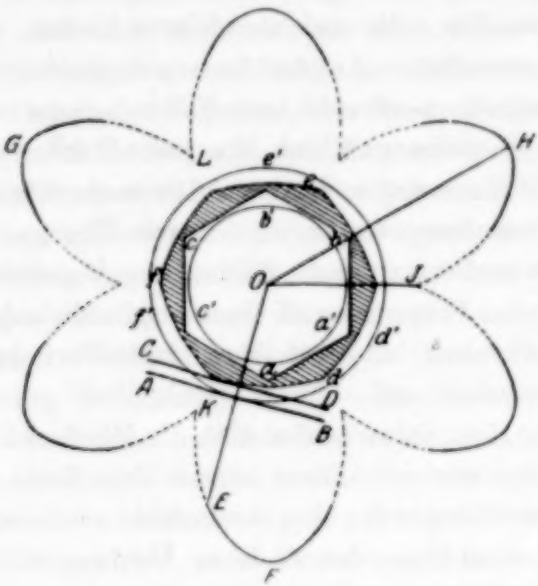


Fig. 2.

elements an einer äußeren Ecke, entspricht $16{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm/min. Wegen der Geradlinigkeit der Innenkonturen abc und der sprunghaften Richtungsänderung der Außenkontur (etwa bei def) kann das Kurvenstück KE (und alle dazu analogen) nicht experimentell festgelegt werden: Die der Lage KE entsprechenden Oberflächenstücke sind am Lösungskörper nicht mehr vorhanden. Der Punkt K entspricht der Auflösungsgeschwindigkeit der geraden Stücke der Innenkontur und ist durch Messung bestimmt. Für die Nachbarschaft des Punktes K läßt sich aus der Geradlinigkeit der Innenkontur geometrisch folgern, daß die Kurve der Auflösungsgeschwindigkeiten in K einen scharfen Knick durchläuft, während die krummen Begrenzungsstücke der Außenkontur zu kontinuierlichen Rundungen der Geschwindigkeitskurve (bei FGH) führen.

Wir haben also auch an dem beschriebenen Versuch die Richtigkeit des eingangs dargelegten Prinzips bestätigt gefunden: Die Innenkontur wird durch gerade Linien, die Außenkontur durch flache Bogen gebildet. Die Maxima der Lösungsgeschwindigkeit beherrschen die äußere, die Minima die innere Kontur des Kristallringes. Besonders sinnfällig zeigt sich dies in unserem Beispiel dadurch, daß die Verflachungen und Ecken der äußeren Kontur gegen die Seiten und Ecken der inneren Kontur regelmäßig versetzt erscheinen, so daß sich Ecke und Verflachung bzw. Seite stets gegenüberstehen.

Aus der festgelegten Bezugsfläche läßt sich der Gesamtverlauf des Lösungsvorganges ableiten. Wegen der grundsätzlich ähnlichen Verteilung von Lösungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten können wir erwarten, daß beim Wachsen des Kristallringes die entstehenden Ecken über den Verflachungen bzw. Seiten des Lösungskörpers sich ausbilden, so daß also die Außenkontur des Wachstumskörpers mit der Innenkontur des Lösungskörpers parallel wird.

Die angestellten Überlegungen gelten zunächst nur für eine Kristallscheibe der untersuchten kristallographischen Lage von beliebiger Gestalt. Die weitere Aufgabe wird sein, die Bezugsfläche zu einem Bezugskörper zu vervollständigen. Erst dann wird es möglich, die Auflösungs- und Wachstumserscheinungen für jedes beliebige Kristallstück vorherzusagen.

Greifswald, Mineralogisch-petrograph. Institut der Universität.
Berlin, Versuchs-Laboratorium der Studiengesellschaft
für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern).

Über die Ursache der großen Geschwindigkeiten der Protuberanzen.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 8. Februar 1924.)

Vor etwa 14 Jahren hat E. Pringsheim auf die Schwierigkeit einer Erklärung der ungeheuren Geschwindigkeiten mancher Protuberanzen hingewiesen[1]). Heftige Explosionen im „Gasozean" der Sonne hält er für sehr unwahrscheinlich, und eine einfache adiabatische Expansion ist völlig ungenügend zur Erzeugung solcher Geschwindigkeiten, wie sie tatsächlich beobachtet werden. Selbst bei 4800000° C. könnte die Geschwindigkeit des Wasserstoffs den Wert von 200 km . sec^{-1} nicht übersteigen; man hat aber viel größere Geschwindigkeiten beobachtet, obgleich die Temperatur an der Sonnenoberfläche etwa 800 mal niedriger ist als die oben erwähnte. Pringsheim glaubt eine Erklärung entweder in den elektrischen Kräften der Sonnenatmosphäre zu finden, oder in der bekannten Theorie von Julius (anomale Dispersion).

Etwa 6 Jahre später hat R. J. Strutt dieselbe Frage sehr eingehend behandelt[2]). Auch er weist darauf hin, daß eine adiabate Expansion völlig ungenügend sei, weil die maximale Geschwindigkeit, die dabei erzielt werden kann, der mittleren Molekulargeschwindigkeit gleich ist; und diese ist für Wasserstoff an der Sonnenoberfläche sehr viel kleiner, als die tatsächlich beobachteten Geschwindigkeiten der Protuberanzen. Bei einer isothermen Expansion könnte jede beliebige Geschwindigkeit erzielt werden; doch zur Erreichung der tatsächlich beobachteten Geschwindigkeit von 834 km . sec^{-1} müßte das Gas (bei 6900° abs.) etwa um das 10^{5250}-fache sich ausdehnen! „Such an expansion of the whole prominence, or of any appreciable fraction of it, would make it fill a space far in excess of the estimated volume of the stellar universe"[3]). Man könnte vielleicht meinen, daß die Ursache der Protuberanzen nicht in der Sonnenatmosphäre, sondern tief im Innern der Sonne liegen mag, wo die Temperatur einige Millionen Grad betragen kann. Doch Strutt weist eine solche Möglichkeit zurück aus folgendem Grunde. Die von Deslandres publizierten Photographien einer Protuberanz vom 31. Mai 1894 zeigen, daß zwischen

---

[1]) Vorlesungen über die Physik der Sonne (Leipzig und Berlin 1910), S. 225.
[2]) Monthly Notices **77**, 59, 1916.
[3]) Ibid. S. 64.

$14^h 04^m$ und $16^h 27^m$ die mittlere aufsteigende Geschwindigkeit des Scheitels der Protuberanz nur 45 km . sec^{-1} betrug: doch in den folgenden 33 Minuten (zwischen $16^h 27^m$ und $17^h 0^m$) wuchs die Geschwindigkeit bis 834 km . sec^{-1}. Praktisch könnte man sagen, daß diese ungeheure Geschwindigkeit nur in den erwähnten 33 Minuten entstanden sei: „It appears certain therefore that this velocity was acquired by the gas not within the sun, but after emerging into the sun's atmosphere“ [1]). Gleich Pringsheim glaubt auch Strutt die Ursache dieser Geschwindigkeit in den elektrischen Kräften der Sonnenatmosphäre suchen zu müssen.

Als Strutt über diesen Gegenstand am 10. November 1916 vor der Royal Astronomical Society seinen Vortrag hielt, zeigte die darauf folgende Diskussion, daß alle mit Strutt einverstanden waren; nur gegen die elektrische Erklärung wurden von einigen Mitgliedern Bedenken erhoben [2]). Auch wurde die Möglichkeit einer Wirkung des Strahlungsdruckes erwogen, doch ohne zu einem überzeugenden Resultat zu gelangen.

In der ganzen mir zugänglichen Literatur habe ich bis jetzt keine Einwände gegen die Beweisführungen Strutts gefunden: also kann man sie als von der Wissenschaft akzeptiert betrachten. Und dennoch habe ich die Absicht zu zeigen, daß Strutts Beweisführungen keinesfalls überzeugend sind.

Um meinen Gedankengang klar zu machen, nehme ich eine sehr lange und nicht zu enge Röhre und lasse durch sie eine Flüssigkeit strömen. Schließe ich nun plötzlich die Ausflußmündung, so wird die Flüssigkeit gegen den Verschluß einen Stoß ausüben, weil die bewegten Massen in ihrer Bewegung plötzlich gehemmt werden. Je länger die Röhre ist und je größer die Geschwindigkeit der Flüssigkeit, desto stärker wird auch der Stoß sein. Mag die Länge der Röhre H cm betragen, ihr Querschnitt Q cm^2, und mag die Dichte der Flüssigkeit ϱ g . cm^{-3} und ihre Geschwindigkeit v cm . sec^{-1} sein. Die Masse der Flüssigkeit in der Röhre beträgt dann $HQ\varrho$ g, und ihre Bewegungsmenge $HQ\varrho v$ g . cm . sec^{-1}. Beim Stoße entwickelt sich am geschlossenen Ende der Röhre während einer kurzen Zeit von τ Sekunden ein Gegendruck, dessen mittlere Größe gleich pQ Dyn ist, wenn wir durch p Dyn . cm^{-2} den Druck pro Flächeneinheit bezeichnen. Durch diesen Gegendruck kommt die Flüssigkeit in τ Sekunden zum Stehen. Nach den bekannten Gesetzen der Mechanik muß $pQ\tau = HQ\varrho v$ sein, also

---

[1]) Monthly Notices **77**, 60, 1916.
[2]) Observatory **39**, 485 f., 1916.

$p = \frac{H\varrho v}{\tau}$. Läßt man am geschlossenen Ende der Röhre ein genügend kleines Loch offen, so wird durch dieses Loch während der kurzen Zeit τ die Flüssigkeit hinausspritzen mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von $V = \sqrt{\frac{2p}{\varrho}} = \sqrt{\frac{2Hv}{\tau}}$ cm . sec^{-1}, wenn der äußere Druck gegenüber p vernachlässigt werden kann und wenn V im Vergleich mit v sehr groß ist. Nehmen wir eine gewaltige Röhre von 10000 km Länge, und mag darin eine Flüssigkeit von beliebiger Dichte mit einer Geschwindigkeit von 2 km . sec^{-1} fließen. Wir müssen dann $H = 10^9$ cm und $v = 2 . 10^5$ cm . sec^{-1} setzen. Was die Dauer des Stoßes (τ) anbetrifft, so hängt sie von der Natur der Flüssigkeit ab. Setzt man beispielsweise $\tau = 100$ sec, so erhält man $V = 2 . 10^6$ cm . sec^{-1} = 20 km . sec^{-1}. Setzt man aber $\tau = 0{,}1$ sec und $v = 8 . 10^5$ cm . sec^{-1}, so erhält man für V ungefähr 1265 km . sec^{-1}. Natürlich könnte man statt einer Flüssigkeit ein Gas durch die Röhre strömen lassen. Die Stoßwirkung einer unterbrochenen Strömung ist eine sehr bekannte Erscheinung, welche auch in der Elektrizität ihr Analogon hat (Extrastrom).

In der Sonnenatmosphäre werden Strömungen von verschiedensten (und stark veränderlichen) Richtungen und Geschwindigkeiten beobachtet. Wenn nun einer solchen Strömung ein zufälliges Hindernis begegnet (z. B. ein Zusammenstoß mit einer entgegengesetzten Strömung), so kann die Strömung nicht plötzlich anhalten oder ihre Richtung ändern, sondern die Gasmassen werden dank ihrer Bewegungsträgheit sich weiter in derselben Richtung zu bewegen bestrebt sein. Dadurch werden die hinteren Massen gegen die vorderen zeitweilig einen Druck ausüben, der am stärksten dort sein muß, wo die frühere Bewegung am meisten gehemmt ist. Dort müssen die Gase am stärksten komprimiert werden, und das kann Veranlassung zu Protuberanzen geben, deren Geschwindigkeit sehr viel größer sein kann als die primäre Geschwindigkeit des Gasstroms (gleichwie bei der Unterbrechung eines elektrischen Stromes die Spannung des Extrastromes viele tausendmal größer sein kann als diejenige des primären Stromes). Bei einem solchen „Stromstoß“ kann unter Umständen eine ungeheure Energiemenge in relativ kleinem Raume konzentriert werden. Diese Energiekonzentration geschieht durch Stoßübertragung und auf Kosten der kinetischen Energie des primären Gasstromes.

Wenn nun durch einen „Stromstoß“ an einer bestimmten Stelle der Chromosphäre die Gase heftig komprimiert werden, so müssen sie sich erhitzen, und also auch stärker leuchten als vor dem „Stromstoße“.

Und in der Tat hat Pater Fényi beobachtet, daß hell hervortretende Punkte in der Chromosphäre der Ort sind, wo sogleich darauf der Aufstieg einer Flamme oder einer kleinen Protuberanz erfolgt[1]). Noch früher hat L. Respighi ähnliche Beobachtungen gemacht, worüber er in seinem Vortrag vom 4. Dezember 1870 vor der Accademia de' Nuovi Lincei Mitteilung machte. Im englischen (von Arthur W. Wright veröffentlichten) Auszuge heißt es nämlich: „The development of the protuberances is ordinarly announced by bright points or patches standing out upon the chromosphere . . ."[2]).

Oben haben wir gesehen, warum Strutt es für bewiesen betrachtet, daß die Ursache der Protuberanzen in der Sonnenatmosphäre und nicht tief im Innern der Sonne zu suchen sei. Doch bei näherer Betrachtung erweist sich seine Beweisführung als nicht überzeugend, und zwar aus folgendem Grunde. Der „Stromstoß" mag zuweilen auch nur sehr kurze Zeit dauern, aber dennoch ist er natürlich kein momentanes Ereignis. Der durch den „Stromstoß" erzeugte Druck wird nicht plötzlich seinen maximalen Wert erreichen, sondern während einer bestimmten Zeit ansteigen und dann wieder abnehmen. Darum werden auch die Gasmassen einer Protuberanz während des „Stromstoßes" nicht mit konstanter Anfangsgeschwindigkeit emporgeschleudert werden, sondern zuerst langsam, dann immer rascher, dann wieder langsamer. Strutt scheint zu glauben, daß am Scheitel einer aufsteigenden Protuberanz immer dieselben Gasmoleküle sich befinden müssen. In Wirklichkeit werden am Scheitel einer aufsteigenden Protuberanz zu verschiedenen Momenten verschiedene Gasmoleküle sich befinden, die auch mit verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten emporgeschleudert waren. Wenn nun anfänglich am Scheitel der Protuberanz langsam aufsteigende Moleküle sich befinden, so können sie nach einiger Zeit von anderen Molekülen überholt werden, welche zwar später emporgeschleudert waren, dafür aber mit größerer Anfangsgeschwindigkeit. Letztere Moleküle können bald ihrerseits von noch rascheren überholt werden usw. Wenn also eine Protuberanz zuerst langsam aufsteigt und dann immer schneller, so braucht man die Ursache gar nicht in jenen äußeren Teilen der Sonnenatmosphäre zu suchen, wo der Scheitel der Protuberanz sich augenblicklich befindet[3]). Es könnte also durchaus möglich sein, daß die Ursache einiger Protuberanzen tief im Innern der Sonne zu suchen ist. Dies scheint durch zwei gewaltige Protuberanzen bestätigt zu werden, die Pater

[1]) Public. des Haynald-Observatoriums, 8. Heft, Kalocsa 1902, S. 115.
[2]) Americ. Journ. of Science (3) **1**, 284, 1871.
[3]) Vgl. meinen Artikel in den Astron. Nachrichten Nr. 5179, S. 369, 1922.

Fényi im September 1888 beobachtet hat, und die in ihrer Entwicklung solche Ähnlichkeit zeigten, daß man an eine gemeinsame Ursache denken müßte. Da aber diese beiden Protuberanzen nicht an derselben Stelle der Sonnenoberfläche standen, so meint Pater Fényi, daß ihre gemeinsame Ursache nicht an der Sonnenoberfläche, sondern in beträchtlichen Tiefen der Sonne gesucht werden müsse[1]).

Es wäre der Gedanke sehr naheliegend, daß die sogen. „metallischen" Protuberanzen ihren Ursprung im Innern der Sonne haben, die „Wasserstoffprotuberanzen" dagegen in der Sonnenatmosphäre. Doch ganz überzeugend ist letzteres nicht. Es könnte z. B. tief im Innern der Sonne ein „Stromstoß" entstehen, und die Stoßwirkung könnte sich von Schicht zu Schicht fortpflanzen, so daß schließlich nur die äußerste Schicht der Sonnenatmosphäre emporgeschleudert werden müßte. Daß eine solche „Stoßübertragung" auf der Sonne möglich ist, läßt sich nicht beweisen, aber auch nicht ohne weiteres widerlegen.

Eine Sache scheint freilich meiner „Stromstoßtheorie" der Protuberanzen zu widersprechen. Der „Stromstoß" ist zwar kein momentanes Ereignis, doch gar zu lange kann er immerhin nicht dauern. Nun sind aber Wasserstoffprotuberanzen beobachtet worden, welche tagelang, selbst wochenlang andauerten. Meiner Meinung nach kann diese Schwierigkeit durch die Annahme beseitigt werden, daß die Dichte der emporgeschleuderten Protuberanzengase nur wenig größer ist, als diejenige des Koronagases. Wahrscheinlich ist letzteres ein beinahe reines Elektronengas[2]). Das Gas der „Wasserstoffprotuberanzen" ist möglicherweise auch Elektronengas, dem aber Wasserstoff, Kalzium und andere Gase beigemischt sind, und zwar in größerer Menge, als dies beim Elektronengase der Korona der Fall ist. Sind nun die Dichten des Protuberanzen- und des Koronagases wenig verschieden, so kann die einmal entstandene Protuberanz längere Zeit fortbestehen. Auf diese Weise kann auch das Vorkommen „schwebender" Protuberanzen erklärt werden, welche ganz isoliert über dem Sonnenrande zu schweben scheinen. Übrigens habe ich vor einiger Zeit noch eine ganz andere Erklärung der „schwebenden" Protuberanzen vorgeschlagen[3]). Die Ansicht, daß den gewöhnlichen Chromosphärengasen auch eine große Menge Elektronengas beigemischt sein kann, hat meines Wissens zuerst Arthur Schuster ausgesprochen[4]); nur

[1]) Loc. cit. S. 123.
[2]) Vgl. meinen Artikel in dieser Zeitschrift **20**, 166, 1923.
[3]) Astron. Nachr. Nr. 5166, 85, 1922; Berichtigungen in Nr. 5254, 371, 1923.
[4]) Nature **78**, 662, 1908.

ging er dabei von der falschen Meinung aus, daß durch adiabate Expansion eines Gases niemals Überschallgeschwindigkeit entstehen könne[1]).

Ich will keineswegs behaupten, daß der „Stromstoß" die einzig mögliche Ursache der Protuberanzen sei. Wir haben oben gesehen, daß man auch durch isotherme Expansion Geschwindigkeiten von 834 km . sec^{-1} erhalten kann. Zwar hat Strutt gezeigt, daß dazu (bei 6900° abs.) eine 10^{5250}-fache Expansion notwendig wäre, doch seine Betrachtungen beziehen sich nur auf gewöhnlichen (nicht dissoziierten) Wasserstoff. Hat man aber eine Mischung von Elektronengas und Wasserstoff, und ist das mittlere Molekulargewicht der Mischung z. B. gleich $^1/_{100}$, so wäre eine etwa 10^{26}-fache Expansion genügend. Beim Molekulargewicht gleich $^1/_{500}$ müßte die Expansion eine etwa 68000fache sein, und beim Molekulargewicht gleich $^1/_{1000}$ eine nur etwa 16fache.

Es können vielleicht auch noch andere uns unbekannte Ursachen der Protuberanzen vorhanden sein, z. B. plötzliche Entfaltung von interatomistischer Energie. Vielleicht ist die Energiequelle der Protuberanzen ihrem Wesen nach identisch mit der uns unbekannten Energiequelle der Sonnenwärme und unterscheidet sich von jener nur in dem Charakter der Energieentfaltung. Obgleich ich solche Erklärungen des Ursprungs der Protuberanzen nicht für absolut unmöglich halte, scheint es mir dennoch, daß meine „Stromstoßtheorie" weniger hypothetische Elemente enthält.

Dorpat, den 5. Februar 1924.

---

[1]) Siehe darüber meinen Artikel in den Astron. Nachr. Nr. 5138, 27, 1921.

Bemerkungen über die plastische Deformation von Kristallen.

Von **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1924.)

Obwohl die Spannungsverhältnisse, welche bei der plastischen Deformation von Einzelkristallen unter Annahme von Translation auftreten müßten, wiederholt diskutiert worden sind [1]), soll doch — auch im Hinblick auf eine von E. Siebel vor kurzem über diesen Gegenstand erschienene Arbeit [2]) — nochmals in aller Kürze darauf zurückgekommen werden.

Die plastische Dehnung eines Kristalles geht durch Biegegleitung [3]) längs kristallographisch wichtiger Ebenen vor sich, wobei auch die Richtung der Abgleitung kristallographisch bestimmt ist.

Als Versuchskörper für die folgenden Überlegungen setzen wir einen kreiszylindrischen Ausgangskristall voraus, welcher nur Gleitung längs einer Schar von Gleitflächen erleidet, wodurch er sich bei der Dehnung zum flachen Bande einschnürt [4]). Ferner wird vorausgesetzt, daß die zum Eintritt der Dehnung nötige Schubspannung in der Gleitfläche in Richtung der Gleitrichtung während des ganzen Verlaufs der Dehnung konstant bleibt. Unter diesen Annahmen soll die Gleichung der Dehnungskurve des Kristalles 1. im Last-Dehnungsdiagramm, 2. im Effektivspannungs-Dehnungsdiagramm abgeleitet werden.

Der Querschnitt des Kristalles sei 1. λ_0 sei der Winkel zwischen Drahtachse und Gleitrichtung, δ_0 der Winkel zwischen Drahtachse und Gleitfläche und s die zum Eintritt der Dehnung erforderliche (und sodann konstant bleibende) Schubspannung in der Gleitrichtung pro Flächeneinheit der Gleitfläche.

Die Größe der Gleitfläche ist durch $\frac{1}{\sin \delta_0}$ gegeben, und die erste Abgleitung tritt somit ein, wenn die Komponente der Last (Q) in der Gleitrichtung $- Q \cos \lambda_0 -$ den Wert $\frac{s}{\sin \delta_0} = S$ erreicht, also für

$$Q = \frac{S}{\cos \lambda_0}.$$

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **16**, 336, 1923; G. Masing und M. Polanyi, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **2**. Berlin, Springer, 1923.

[2]) E. Siebel, ZS. f. Phys. **20**, 45, 1923.

[3]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 68, 1922.

[4]) Auch bei Annahme mehrerer Systeme von Gleitflächen würden die Ergebnisse dieser Arbeit im Prinzip unverändert bleiben.

Bleibt S während der Dehnung konstant, so sieht man — da sich die Drahtachse durch die Dehnung in der Ebene Drahtachse–Gleitrichtung immer mehr der Gleitrichtung nähert —, daß die zur Aufrechterhaltung der Dehnung nötige Last proportional zu $\frac{1}{\cos\lambda}$ abfällt, wobei λ den jeweiligen Winkel zwischen Drahtachse und Gleitrichtung darstellt. Zur Lösung der ersten Aufgabe haben wir jetzt noch statt des Winkels λ die Dehnung (d) einzuführen. Dies gelingt sofort durch Anwendung der Dehnungsformel [1])

$$d = \frac{l}{l_0} = \frac{\sin\lambda_0}{\sin\lambda},$$

worin l_0 und l Anfangs- und Endlänge des Drahtes sind. Hieraus folgt:

$$Q = \frac{S}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2\lambda_0}{d^2}}}. \qquad (1)$$

Mit wachsender Dehnung sinkt die Last und erreicht für $d = \infty$ asymptotisch den Wert S. Fig. 1 stellt eine graphische Darstellung

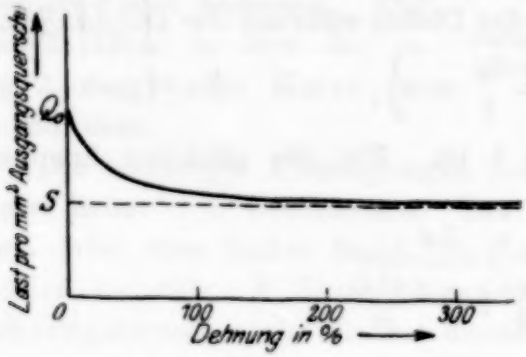


Fig. 1.
Dehnungskurve eines Einzelkristalles im Lastdehnungsdiagramm. Nach (1) unter der Annahme konstant bleibender Gleitreibung berechnet. $\lambda_0 = 60^0$.

Fig. 2.
Aneinander gereihte Kristalle mit verschieden orientierten Gleitebenen.
(Nach E. Siebel)

der Gleichung (1) für den Fall $\lambda_0 = 60^0$ dar. Je kleiner λ_0 ist, um so geringer ist der Abfall der Kurve.

Aus der Tatsache des Sinkens der Last während der Dehnung eines Einzelkristalles folgt, daß die Verfestigung [2]) eines polykristallinen Metallkörpers beim Zugversuch nicht geometrisch durch die verschiedene Orientierung der einzelnen Körner erklärbar ist. Denn stellen wir uns einen Probekörper aus mehreren großen Körnern bestehend vor [Fig. 2 [3])],

[1]) H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid, l. c.
[2]) Unter Verfestigung ist hier stets „Formverfestigung" verstanden.
[3]) Wir nehmen als Probekörper denselben, den E. Siebel benutzt hat.

welche — jedes den ganzen Querschnitt erfüllend — hintereinander liegen, so wird sich bei vorsichtiger Dehnung wohl der günstigst gelegene Kristallit (für den Gleitfläche und Gleitrichtung 45° mit der Zugachse einschließen) zuerst dehnen (*c* und *f*). Hierbei wird aber die Last sinken (die Spannung in ihm wird allerdings ansteigen, in den ungedehnten Körnern hingegen abnehmen; vgl. weiter unten). Die zur Einleitung der Abgleitung in den ungedehnten (weniger günstig liegenden) Kristalliten nötige Schubspannung wird also gar nicht erreicht, diese bleiben somit ungedehnt. Schließlich würde bei einem Minimum der Last der Probekörper im gedehnten Korn durchreißen.

Zur Lösung der zweiten Aufgabe, die Gleichung der Dehnungskurve im Effektivspannungs-Dehnungsdiagramm abzuleiten, haben wir Gleichung (1) durch den jeweiligen Querschnitt (q) zu dividieren:

$$Z = \frac{Q}{q} = \frac{S}{q\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \lambda_0}{d^2}}}.$$

Aus der Annahme der Konstanz der Dichte während der Dehnung folgt

$$q = \frac{l_0}{l} = \frac{1}{d},$$

da ja der Ausgangsquerschnitt 1 ist. Für die effektive Spannung finden wir somit den Ausdruck

$$Z = \frac{S d}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \lambda_0}{d^2}}}. \tag{2}$$

Durch Differentiation findet man, daß Z für $d = \sqrt{2} \sin \lambda_0$ ein Minimum hat, d. h. für $\lambda = 45°$. Dieses Minimum kann also nur eintreten, wenn λ_0 größer als 45° ist. Sonst steigt die Spannung gleich vom Beginn der Dehnung monoton an und wird für $d = \infty$ unendlich groß. Für δ' an der Stelle des Spannungsminimums ergibt sich aus

$$d = \sqrt{2} \sin \lambda_0 = \frac{\sin \delta_0}{\sin \delta'}, \quad \sin \delta' = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin \delta_0}{\sin \lambda_0}.$$

Für $\lambda_0 = \delta_0$ — Zusammenfallen von Gleitrichtung mit der Richtung größter Scherungskraft im Ausgangszustand — findet man das bekannte Minimum der Spannung bei einem Neigungswinkel der Gleitfläche von 45° gegen die Drahtachse. Im allgemeinen wird jedoch λ_0 zwischen δ_0 und 90° liegen.

In Fig. 3 ist eine graphische Darstellung der Gleichung (2) wieder für den Spezialfall $\lambda_0 = 60°$ gegeben. Der Anstieg der Spannung im

(späteren) Verlauf der Dehnung, welcher unter Annahme konstanter Schubspannung aus geometrischen Gründen eintreten muß, ist die „Orientierungsverfestigung".

In der zitierten Arbeit von E. Siebel wird die Gleichung für diese Kurve der effektiven Spannungen unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Gleitrichtung mit der Richtung größter Scherungskraft zusammenfällt. λ und δ werden dadurch identisch. Ferner wird der Kosinus des Neigungswinkels der Gleitfläche gegen die Längsachse $= 1$ gesetzt, d. h. der Dehnungsvorgang wird erst in einem vorgeschrittenen Stadium, in dem die Gleitfläche schon sehr schräg im Draht liegt, beschrieben. Unter diesen beiden Annahmen ergibt sich dann eine lineare Beziehung zwischen Spannung und Dehnung. Die gerade Linie berührt die in Fig. 2 dargestellte Kurve im Unendlichen.

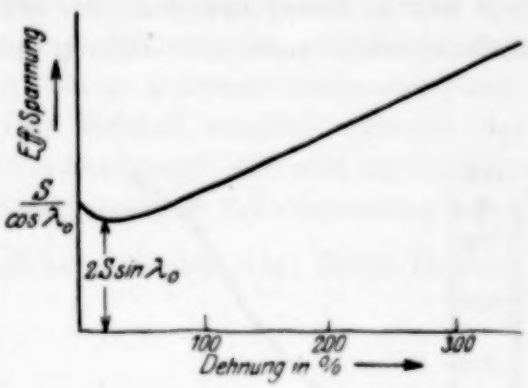


Fig. 3.
Dehnungskurve eines Einzelkristalles im Effektivspannungs-Dehnungsdiagramm. Nach (2) berechnet.

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf Gleitung entlang einer Schar von Gleitebenen. Der kreiszylindrische Ausgangsdraht wird dabei zum flachen Band, die Formänderung geht nur nach zwei Achsen vor sich. E. Siebel wendet nun die für diesen Fall gültige Dehnungsformel auch für die dreiachsige Formänderung an, indem er — wegen der Konstanz des Volumens — die Dehnung d durch $\sqrt{d}$ ersetzt. Er kommt somit durch diesen Schritt zu einer linearen Beziehung zwischen der Effektivspannung und der Wurzel aus der Dehnung, welche er mit den von Körber aufgenommenen Verfestigungskurven vergleicht.

Zur Beurteilung solcher Überlegungen sei an die wiederholt veröffentlichten Dehnungskurven von Metalleinzelkristallen erinnert[1]), welche stets monotonen Anstieg der Last zeigten, also kraß von der unter der Annahme konstant bleibender Gleitreibung berechneten Kurve (Fig. 1) abweichen. Nur bei Sn-Kristallen folgt nach einem anfänglichen Anstieg der Last ein Gebiet fallender Lasten, doch steigt auch hier im späteren Verlauf der Dehnung die Last wieder an. Die

[1]) E. v. Gomperz, ZS. f. Phys. 8, 184, 1922; H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid, l. c.

Schubspannung in der Gleitrichtung zeigt sich auch bei Zinn am Ende der Dehnung erheblich größer als beim Einsetzen derselben [1]).

Überdies ist in Fig. 4 nochmals eine Dehnungskurve eines Zn-Einzelkristalles dargestellt, der in der strichlierten Kurve, die nach (1) berechnete zum Vergleich beigegeben ist. Fig. 5 zeigt die reale und die nach (2) berechnete (strichlierte) Kurve der effektiven Spannungen für denselben Dehnungsversuch [2]). Die Siebelsche Gerade liegt hier so knapp unterhalb der strichlierten Kurve, daß sie in diesem Maßstab nicht mehr zur Geltung gebracht werden konnte.

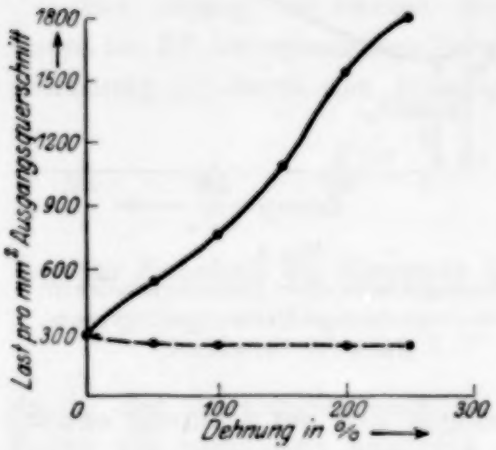


Fig. 4.

Dehnungskurve eines Zn-Einzelkristalles. Die strichlierte Kurve nach (1) berechnet. $q_0 = 0{,}85\ \text{mm}^2$; $\lambda_0 = \delta_0 = 40^0$.

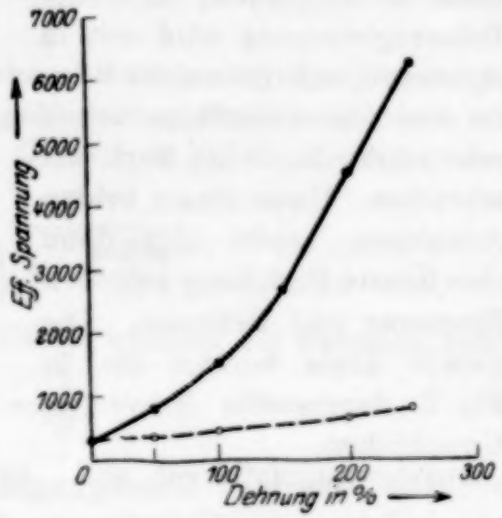


Fig. 5.

Dieselbe Kurve wie Fig. 4 im Effektivspannungs-Dehnungsdiagramm. Die strichlierte Kurve nach (2) berechnet.

Die Figuren zeigen deutlich, daß die Gleichungen (1) und (2) nicht zur Beschreibung des wirklichen Dehnungsverlaufs dienen können. Die Gleitreibung bleibt eben keineswegs konstant während der Dehnung. Während die zu ihrer Überwindung nötige Schubspannung zu Beginn der Dehnung 145 g/mm² betragen hatte, erreichte sie im Zerreißpunkt 1138 g/mm² der Gleitfläche. Zu der geometrischen Orientierungsverfestigung kommt noch eine weit überwiegende „innere Verfestigung“ des Einzelkristalles hinzu.

---

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. (3) **4**, 1923; vgl. auch G. Masing und M. Polanyi, l. c.

[2]) Die beiden realen Kurven in den Fig. 4 und 5 sind durch Umrechnung aus der im Festigkeitsprüfer erhaltenen Kurve gewonnen. Mit den berechneten Kurven sind sie dann exakt vergleichbar, wenn die Dehnung gleichmäßig entlang des ganzen Kristalles erfolgt. Dies war in der Tat angenähert der Fall. Streng richtig sind jedoch stets Anfangs- und Endpunkt der Kurven.

Zusammenfassend kann hervorgehoben werden, daß unter der Annahme der Konstanz der Gleitreibung während der Dehnung die Gleichung der Dehnungskurve von Einzelkristallen mit einer Translationsebene im Last-Dehnungs- und im Effektivspannungs-Dehnungsdiagramm abgeleitet wurde. Aus dem berechneten Sinken der Last folgt, daß die Verfestigung polykristalliner Probekörper während der Dehnung nicht durch die verschiedene Orientierung der einzelnen Körner erklärt werden kann. Sodann wird neuerlich auf Grund der Verschiedenheit realer und berechneter Dehnungskurven darauf hingewiesen, daß für die realen die Annahme konstant bleibender Gleitreibung keineswegs erfüllt ist. Der Kristall erleidet während der Dehnung eine erhebliche „innere Verfestigung", die sich im Anstieg der zur Aufrechterhaltung der Dehnung nötigen Schubspannung zeigt.

Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchem., Physik. Abt., Berlin-Dahlem.

Über eine notwendige Folgerung aus dem Comptoneffekt und ihre Bestätigung.

Von **Lise Meitner** in Berlin-Dahlem.

Mit einer Figur. (Eingegangen am 21. Februar 1924.)

Wenn Röntgen- oder γ-Strahlen von der Frequenz ν_0 auf Materie auftreffen, so können dabei zwei prinzipiell ganz verschiedene Prozesse vor sich gehen. Erstens wird eine wahre Absorption der Wellenstrahlung eintreten, wobei der Strahl ein Elektron aus dem getroffenen Atom auslöst und dabei sein ganzes Energiequant verliert, nach der für den Photoeffekt geltenden Einsteinschen Gleichung

$$h\nu_0 = E_\beta + A. \tag{1}$$

E_β bezeichnet die dem herausgeworfenen Elektron übertragene kinetische Energie, A die jeweilige Ablösungsarbeit des Elektrons. Ist also die einfallende Wellenstrahlung monochromatisch, so werden die abgetrennten Elektronen diskrete Energiewerte besitzen, deren Größe davon abhängt, ob sie aus dem K-, L-, M- usw. Niveau stammen.

Außerdem kann aber unter geeigneten Bedingungen, wie zuerst von A. H. Compton[1]) nachgewiesen wurde, eine Streuung des Wellenstrahls in der Weise vor sich gehen, daß ein Teil der Energie des primären Strahls als Energie eines abgelenkten Strahls von kleinerer Frequenz ν, ein anderer Teil als kinetische Energie E_β des streuenden Elektrons erscheint. Die Energiebilanz ist in diesem Fall durch die Gleichung gegeben

$$h\nu_0 = h\nu + E_\beta. \tag{2}$$

Die Energie der abgelösten Elektronen hängt von der Größe des Streuwinkels (ν), d. h. des Winkels, den der gestreute Strahl mit dem einfallenden Strahl einschließt, ab, und zwar gilt die Beziehung

$$\frac{E_\beta}{h\nu_0} = \frac{\frac{2}{x}\sin^2\frac{\Theta}{2}}{1+\frac{2}{x}\sin^2\frac{\Theta}{2}}\ ^2), \tag{3}$$

wenn $x = \dfrac{mc}{h\nu_0}$ (m = Masse des Elektrons) ist.

---

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
[2]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

E_β wächst also kontinuierlich mit dem Streuwinkel und hat seinen maximalen Wert für $\Theta = \pi$

$$\frac{E_{\beta\,\max}}{h\nu_0} = \frac{1}{1+\frac{x}{2}}. \tag{4}$$

Je kleiner x ist, d. h. je kleiner die Wellenlänge des einfallenden Strahls, um so größer ist E_β. Diese Überlegungen über die Streuung der Wellenstrahlung gelten für die Wechselwirkungen zwischen Strahlung und einem freien Elektron. Dagegen ist der Photoeffekt nur möglich, wenn das absorbierende Elektron an das Atom so weit gebunden ist, daß der Atomrest auch Impuls aufnehmen kann.

Praktisch wird für gleiche Substanzen mit abnehmender Wellenlänge der Wellenstrahlung der Photoeffekt immer unwahrscheinlicher und der Comptoneffekt immer wahrscheinlicher werden. Bei gleicher einfallender Wellenlänge wird der Comptoneffekt an leichten Atomen wahrscheinlicher sein als an schweren, weil bei jenen eine größere Zahl relativ lose gebundener Elektronen vorhanden ist.

Während beim Photoeffekt die ausgelöste β-Strahlung über diskrete Geschwindigkeitswerte verteilt ist, d. h. ein Linienspektrum bildet, muß durch den Comptonschen Streueffekt ein kontinuierliches Geschwindigkeitsspektrum der Elektronen erzeugt werden. Man könnte daher daran denken, diese Unterschiede in der Geschwindigkeitsverteilung der ausgelösten Elektronen dazu zu verwenden, den Comptoneffekt vom Photoeffekt zu trennen, bzw. die Existenz der Comptonschen Streuung neben der wahren Absorption nachzuweisen. Indessen könnte ein kontinuierlicher Untergrund von β-Strahlen neben einem etwaigen Linienspektrum nicht als eindeutiger Beweis für das Vorhandensein des Comptoneffekts gelten, weil andere sekundäre Einflüsse, wie Streuung und Geschwindigkeitsverringerung der β-Strahlen in dem Material selbst, in dem sie ausgelöst werden, auch eine Verteilung über einen gewissen kontinuierlichen Geschwindigkeitsbereich hervorrufen.

Dagegen scheint es mir, daß die Richtungsverteilung der ausgelösten Elektronen relativ zur Richtung der auffallenden Röntgen- oder γ-Strahlung einen Schluß ermöglicht, ob Photoeffekt oder Comptoneffekt vorliegt. Wenn parallele Röntgen- oder γ-Strahlen auf Materie auffallen, deren Atome in ihrer Orientierung vollkommen ungeordnet (also keine Kristalle) sind, so ist wohl die nächstliegende Annahme, daß die Photoelektronen in bezug auf die senkrecht zur Strahlenrichtung stehende Ebene symmetrisch verteilt sein werden. Dafür scheinen auch neuere direkte Versuche zu sprechen, die ergaben, daß

das herausgeworfene Elektron wesentlich dem elektrischen Vektor der Röntgenstrahlung folgt. P. Auger[1]) untersuchte nach der Wilsonschen Nebelmethode die von Röntgenstrahlen in Stickstoff ausgelösten Elektronen. Von 40 herausgegriffenen Elektronenbahnen schlossen 20 mit der Fortpflanzungsrichtung der Röntgenstrahlen Winkel zwischen 80 und 100° ein. Die mittlere Abweichung vom rechten Winkel um 10° führt Auger darauf zurück, daß das Elektron vor seiner Ablösung im Atom eine bestimmte Geschwindigkeitsgröße und Richtung besitzt, und er zeigt, daß die Geschwindigkeit der Elektronen im Stickstoffatom tatsächlich von der Größenordnung ist, daß sie eine Streuung von 10° hervorrufen kann.

Man kann daraus schließen, daß die Photoelektronen im wesentlichen symmetrisch in bezug auf die Ebene senkrecht zur Einfallsrichtung der Wellenstrahlen verteilt sind. Wenn daher Röntgen- oder γ-Strahlen durch eine so dünne Schicht von Substanz hindurchtreten, daß eine nur sehr geringe Absorption stattfindet, so wird die an beiden Seiten der Schicht ausgelöste Elektronenstrahlung praktisch gleich intensiv sein. Die Einfallsstrahlung wird gleich der Austrittsstrahlung sein.

Ganz anders dagegen liegen die Verhältnisse beim Comptonschen Streuungsvorgang. Hier läßt sich die Geschwindigkeitsrichtung der abgelösten Streuelektronen genau berechnen. Bezeichnet ϑ den Winkel gegen die Richtung der Primärstrahlen, unter dem das Elektron herausgeworfen wird, und haben Θ und x die oben angegebene Bedeutung[2]), so ist, wie Debye zeigte,

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{-x}{1+x}\,\frac{1}{\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2}}. \qquad (5)$$

Geht Θ von 0 bis π, so durchläuft ϑ die Werte von π bis $\pi/2$, d. h. die gesamten Streuelektronen liegen innerhalb eines räumlichen Quadranten, und zwar so, daß die Elektronen stets nach vorn (in der Richtung des einfallenden Röntgenstrahls) herausgeworfen werden.

Die Richtungsanordnungen der gestreuten Röntgenstrahlen und der zugehörigen Streuelektronen veranschaulicht die nachstehende Figur, die nach einer von Debye gegebenen Darstellung gezeichnet ist.

In der Figur ist die Substanz, auf die die Primärstrahlung auffällt, als gestrichelte vertikale Linie gezeichnet, die gestreuten Wellenstrahlen sind durch die ausgezogenen Linien dargestellt, die zugehörigen

---

[1]) P. Auger, C. R. **177**, 169—171, 1923.
[2]) P. Debye, l. c.

Streuelektronen durch die punktierten Linien. Man sieht, daß (in der obigen Ausdrucksweise) die Streuelektronen nur als Austrittsstrahlung vorhanden sind. Die Asymmetrie ist eine vollkommene, eine Einfallsstrahlung existiert überhaupt nicht. Außerdem zeigt Gleichung (5), daß, je kleiner die primäre Wellenlänge, also die Größe $x = \frac{mc^2}{h\nu_0}$ ist, um so kleiner der Wert für $\operatorname{tg}\vartheta$ wird, der zum gleichen Streuwinkel Θ gehört, d. h. die Streuelektronen werden bei kleiner Wellenlänge der Wellenstrahlen im wesentlichen in der Richtung der letzteren verlaufen. Bei gleicher primärer Wellenlänge dagegen würden die Streu-

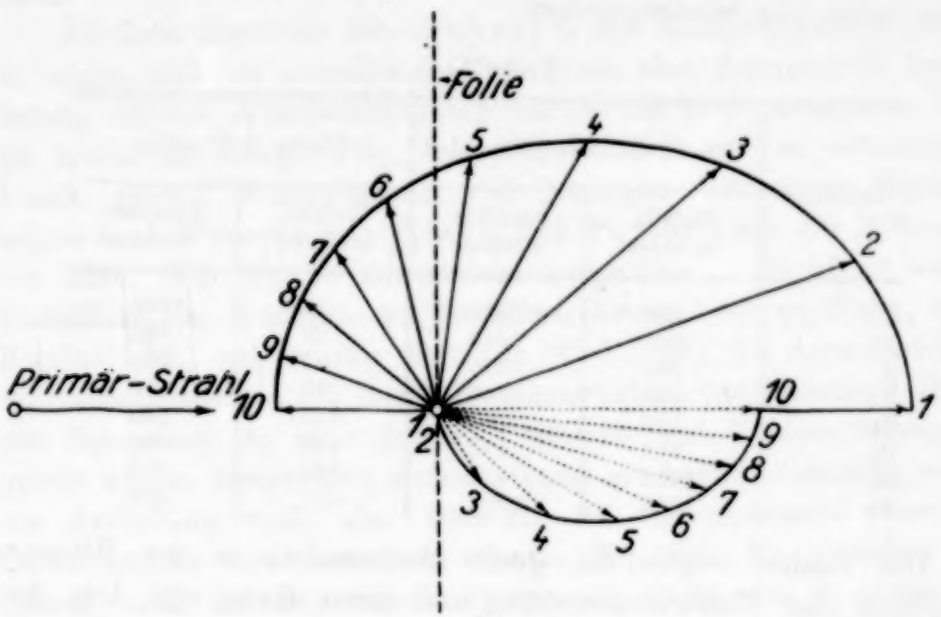


Fig. 1.

elektronen um so mehr in der Richtung der primären Strahlung verlaufen, je größer der Streuwinkel Θ ist, und das trifft wieder gerade für jene Elektronen zu, die die größeren Energien besitzen. Die Vorwärtskomponente der sekundären β-Strahlung wird also um so stärker ausgeprägt sein, je kürzer die auslösende Wellenlänge ist, und außerdem werden gerade die Elektronen mit großer Vorwärtskomponente die größten Energien besitzen.

Man hat sonach in der Richtungsverteilung der sekundär ausgelösten Elektronen ein Kriterium dafür, ob ein Photoeffekt oder eine Comptonsche Streuung vorliegt. Nach den Bedingungen, unter denen ein Comptoneffekt auftreten kann, muß man erwarten, daß sekundär durch Wellenstrahlen ausgelöste Elektronen eine um so stärker ausgeprägte Asymmetrie in der Richtungsverteilung aufweisen, je leichter das streuende Atom und je kurzwelliger die Wellenstrahlung ist.

Nun liegen tatsächlich seit langem Versuche vor, die eine solche Asymmetrie der sekundär ausgelösten β-Strahlen nachgewiesen haben und dabei auch die angegebene Abhängigkeit dieser Asymmetrie von Atomgewicht und Wellenlänge zeigen, ohne daß es bisher möglich gewesen wäre, eine befriedigende Deutung für diese Erscheinung zu geben.

W. H. Bragg[1]) hat in sehr sorgfältigen Untersuchungen das Verhältnis der Einfalls- zur Austrittsstrahlung gemessen, die durch γ-Strahlen in verschiedenen Substanzen ausgelöst wurde. Die von ihm tabellarisch zusammengestellten Resultate in willkürlichen Einheiten seien hier wiedergegeben:

Tabelle[1]).

Substanz	Weiche + harte γ-Strahlen		Harte γ-Strahlen	
	Einfallsstrahlen	Austrittsstrahlen	Einfallsstrahlen	Austrittsstrahlen
C . . .	170	2280	58	1150
Al . . .	280	1810	120	795
S . . .	340	1575	154	685
Fe . . .	487	1350	163	560
Cu . . .	558	—	202	523
Zn . . .	618	1160	224	485
Sn . . .	1051	1170	333	303
Pb . . .	1723	2001	497	470

Die Zahlen zeigen die große Asymmetrie in der Richtungsverteilung der Elektronenstrahlen und ihren Gang mit dem Atomgewicht und der Frequenz. Bei Kohlenstoff ist, wenn nur harte γ-Strahlen auffallen, die Austrittsstrahlung rund 20 mal stärker als die Einfallsstrahlung. Die Versuche sind sehr schwierig und daher ist keine große Meßgenauigkeit zu erwarten. Aber die gefundenen Unterschiede liegen weit außerhalb der Fehlermöglichkeiten. Zu bemerken ist noch, daß die Austrittsstrahlung dadurch etwas zu klein gemessen wird, daß die bestrahlte Substanz die einfallende Wellenstrahlung etwas absorbiert. Da bei allen diesen Messungen als Maß der Strahlenintensität die Ionisation auf gleichen Wegstrecken verwendet wird und es sich nicht recht übersehen läßt, wieweit die Geschwindigkeitsverteilung in der Einfalls- und Austrittsstrahlung verschieden ist, die Ionisation pro Wegeinheit aber von der Geschwindigkeit abhängt, so ist auch dadurch eine Fehlermöglichkeit gegeben. Aber einen sehr merklichen Einfluß auf die Resultate kann dieser Faktor nicht ausüben.

[1]) W. H. Bragg, Phil. Mag. **15**, 663, 1908.

Sehr wesentlich bei diesen Ergebnissen scheint auch der Umstand, daß die absoluten Werte der Einfallsstrahlung mit wachsendem Atomgewicht ständig zunehmen. Dies macht es sehr wahrscheinlich, daß die Einfallsstrahlung ein Maß für die wahre Absorption der γ-Strahlen, d. h. für den Photoeffekt bietet. Dieser wird eben um so stärker, je fester die Elektronen gebunden sind. Daß bei der harten γ-Strahlung die Einfallsstrahlung bei Zinn und Blei sogar um einige Prozente intensiver zu sein scheint als die Austrittsstrahlung, dürfte wohl von Versuchsfehlern herrühren, die, wie schon Bragg betont, gerade bei den schwereren Atomen viel mehr ins Gewicht fallen.

Ähnliche Resultate hat Cooksey[1]) mit Röntgenstrahlen erhalten. Er zeigte, daß die ausgelösten Elektronen eine Asymmetrie besitzen, derart, daß die Austrittsstrahlung um 50 bis 80 Proz. stärker ist als die Einfallsstrahlung. Die Unterschiede sind, wie zu erwarten, bei diesen großen Wellenlängen viel geringer. Dieselben Ergebnisse zeigen auch Versuche von Bragg und Porter[2]) mit der K-Strahlung von Zinn. Für die an Aluminium ausgelöste β-Strahlung war das Verhältnis von Austritts- zu Einfallsstrahlung 1,80, an Eisen, Nickel, Kupfer 1,50. In neuester Zeit hat W. Seitz[3]) die Asymmetrie der Elektronenemission, die durch Röntgenstrahlen (entsprechend 78 Kilovolt Spannung) an sehr dünnen Celluloid- und Kohlenplättchen ausgelöst wurde, festgestellt, wobei er nicht die Ionisationsstärke, sondern die Aufladung maß, also wirklich die Elektronenzahl bestimmte. Dabei ist als besonders interessantes Ergebnis die Tatsache anzuführen, daß die Asymmetrie (gemessen durch das Verhältnis der Austrittsstrahlung zur Einfallsstrahlung) deutlich stärker wurde, beispielsweise von 1,05 auf 1,18 stieg, wenn die langsamsten Elektronen durch ein Gegenfeld von 100 Volt auf die Folie zurückgebogen wurden, wodurch die Aufladung auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes herabgesetzt wurde. Auf diese Weise wurde offenbar der Photoeffekt der weicheren Röntgenstrahlen, der die Asymmetrie merklich verschleiert, ausgeschaltet.

C. T. R. Wilson[4]) gibt in seiner neuen Arbeit über die durch Röntgenstrahlen ausgelösten β-Strahlen an, daß er neben β-Strahlbahnen größerer Reichweite Bahnen sehr kurzer Reichweite findet, sogenannte Fishtracks, die fast ganz in der Richtung der auslösenden

---

[1]) Cooksey, Nature **77**, 508, 1908.
[2]) W. Bragg und Porter, Proc. Roy. Soc. **85**, 1911.
[3]) W. Seitz, Ann. d. Phys. (4) **73**, 182, 1924.
[4]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 1—24, 1923.

Röntgenstrahlen verlaufen, und die er als Comptoneffekt deutet. Er findet aber auch unter den längeren β-Strahlbahnen solche mit einer Vorzugskomponente in Richtung des auslösenden Röntgenstrahls und zeigt, daß die relative Zahl von Bahnen, die eine solche Vorwärtskomponente haben, mit wachsender Frequenz der auslösenden Röntgenstrahlung ständig wächst. Beispielsweise findet er bei einer Röhrenspannung zwischen 30000 und 36000 Volt, daß von 100 sekundären β-Strahlbahnen 69 eine positive Vorwärtskomponente besitzen, 17 senkrecht zur Röntgenstrahlrichtung verlaufen und 14 Bahnen eine Komponente in entgegengesetzter Richtung haben. Es scheint wahrscheinlich, daß auch diese Asymmetrie zum Teil auf einen Comptoneffekt zurückzuführen ist. Denn die schnellsten Streuelektronen müssen bei diesen Spannungen Reichweiten von einigen Millimetern haben; es kann also der Comptoneffekt nicht nur in den Wilsonschen „Fishtracks“ zum Ausdruck kommen. Berücksichtigt man, daß bei 36000 Volt eine Röntgenstrahlung ausgelöst wird, deren mittlere Frequenz der Molybdän-K-Strahlung entspricht und daß die Auslösung der β-Strahlen im wesentlichen an Stickstoff erfolgt, so muß man nach den Befunden von Compton über die Streuung der Molybdän-K-Strahlung an Paraffin hier schon einen beträchtlichen Streueffekt erwarten.

Im vorangehenden ist stets vorausgesetzt worden, daß der Photoeffekt symmetrisch verläuft. Indessen ist auch von manchen Seiten der entgegengesetzte Standpunkt vertreten worden. So haben Bragg und Rutherford u. a. früher die Annahme gemacht, daß der sekundäre β-Strahl ursprünglich die Richtung des Röntgenstrahls hat und erst durch Streuung eine Ablenkung von dieser Richtung bedingt wird. K. W. F. Kohlrausch und E. Schrödinger[1]) haben in ihren theoretischen Berechnungen über die sekundäre β-Strahlung einen Asymmetriekoeffizienten des Photoeffekts eingeführt, der vom Material abhängen soll. Auch W. Bothe[2]) hat in einer Arbeit „Zur Quantentheorie des normalen Photoeffektes“ gerade auf Grund der experimentell festgestellten Asymmetrie der Elektronenstrahlung angenommen, daß die Photoelektronen eine Vorzugsrichtung in Richtung des auslösenden Röntgenstrahls besitzen. Aber die von ihm theoretisch berechnete maximal mögliche Asymmetrie liegt weit unterhalb der experimentell gefundenen, und außerdem ergibt seine Theorie Unabhängigkeit der Asymmetrie vom Atomgewicht des bestrahlten

[1]) K. W. F. Kohlrausch und E. Schrödinger, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **113** [2a], 1319, 1914.

[2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 137—151, 1923.

Materials, während das Experiment eine sehr starke Abhängigkeit aufweist. Bothe[1]) hat daher selbst in einer späteren Arbeit darauf hingewiesen, daß man durch den Comptoneffekt vielleicht einen Teil der Richtungsasymmetrie der durch γ-Strahlen ausgelösten β-Strahlen erklären könnte, „ohne annehmen zu müssen, daß die Photoelektronen allein schon die Asymmetrie in dem Maße aufweisen".

Wenn man daher in erster Annäherung annimmt, daß der Photoeffekt symmetrisch verläuft, so kann man die beobachtete Asymmetrie dazu heranziehen, die Größenordnung des Comptoneffekts bei verschiedenen Wellenlängen und an verschiedenen Materialien zu schätzen. Diese Schätzung wird besonders bei leichteren Atomen und kurzen Wellenlängen zulässig sein.

Aus den Resultaten von C. T. R. Wilson würde sich ergeben, daß Röntgenstrahlen von rund $0{,}3 - 0{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm Wellenlänge bei Auftreffen auf Luftmoleküle schon zu sehr erheblichem Teil den Comptoneffekt aufweisen. Wenn man erwägt, daß Ross[2]) bei seinen Versuchen für eine beträchtlich niedrigere Frequenz die unverschobene Linie nur sehr schwach gefunden hat und daß hier ja auch sicher noch kürzere Wellenlängen wirksam sind, so erscheint dies Ergebnis sehr plausibel. Die Unsymmetrie der β-Strahlen größerer Reichweite findet hierdurch allerdings keine Deutung. Merkwürdig ist für diese das von Wilson betonte Überwiegen der Emissionsrichtung von 45°.

Die Braggschen Zahlen lassen sich besser zu einer Abschätzung der Größe des Comptoneffekts heranziehen, obwohl es schwierig ist zu sehen, wieweit die senkrecht zur Einfallsrichtung der γ-Strahlen ausgelösten β-Strahlen in der Einfalls- oder Austrittsstrahlung mitgemessen wurden. Aber die richtige Größenordnung wird man doch erhalten gerade wegen der Kleinheit der einwirkenden Wellenlänge. Danach rufen γ-Strahlen, deren durchschnittliche Wellenlänge man zu etwa $2 \cdot 10^{-10}$ cm ansetzen kann, an Kohlenstoff zu 92 Proz. Streuelektronen hervor und nur 8 Proz. der ausgelösten Elektronen sind dem Photoeffekt, also wahrer Absorption zuzuschreiben. An Aluminium beträgt der Streueffekt der gleichen Strahlung nur 75 Proz., an Kupfer nur mehr 41 Proz. Die schnellsten γ-Strahlen, die RaC aussendet, haben sicher kleinere Wellenlängen als 10^{-10} cm, und für diese werden auch die Elektronen der schweren Atome schon als lose gebunden wirken, d. h. beträchtlichen Comptoneffekt erzeugen können. Dieser macht sich, wie an anderer Stelle gezeigt

---

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 254, 1923.
[2]) Ross, Nat. Ac. of. Science **9**, 246—248, 1923.

wurde, im kontinuierlichen β-Strahlenspektrum der radioaktiven Substanzen geltend [1]). Erwähnt mag hier noch sein, daß der Comptoneffekt vielleicht auch die Befunde von Barkla und seinen Schülern erklären kann, die stets angaben, daß die durch Röntgenstrahlen sekundär ausgelösten Elektronen in ihrer Energie unabhängig vom bestrahlten Material und nur abhängig von der Frequenz der Röntgenstrahlen seien. Da alle diese Versuche an leichten Substanzen ausgeführt wurden und die Geschwindigkeitsverteilung der Streuelektronen tatsächlich unabhängig vom Material nur durch die Energie der einfallenden Strahlung (und natürlich die Größe des Streuwinkels) bestimmt wird, so erklären sich die Barklaschen Befunde, wenn man annimmt, daß im wesentlichen Streuelektronen gemessen wurden. Jedenfalls scheint die Asymmetrie der sekundären β-Strahlung in guter Übereinstimmung mit den Streuungsmessungen zu zeigen, daß der Comptoneffekt recht beträchtliche Werte annimmt, sobald die streuenden Elektronen relativ zur Energie der einfallenden Strahlung als lose gebunden betrachtet werden können.

Dahlem, 20. Februar 1924.

---

[1]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **19**, 307—312, 1923.

Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid: „Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkristallen“ [1].

Von **E. N. da C. Andrade** in Woolwich.

(Eingegangen am 27. Oktober 1923.)

Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, daß eine Reihe der in der im Titel genannten Arbeit als neu angegebenen Eigenschaften von mir beschrieben wurde in einer Notiz „Regular Surface Markings in Stretched Wires of Soft Metals“ [Phil. Mag. (6) **27**, 869, Mai 1914]. Dieser Veröffentlichung sind Photographien beigegeben (die allerdings nicht so ausgezeichnet sind wie die der im Titel genannten Veröffentlichung), und ich erwähne die folgenden dort mitgeteilten Tatsachen:

1. Die abgeplattete Form, welche die Drähte bei der Dehnung bekommen.
2. Die elliptische Markierung oder Gleitlinien, die an der Oberfläche erscheinen.
3. Eigentümliche meißelähnliche Bruchstellen.
4. In demselben Draht die gelegentliche Existenz von Stellen mit Flachdehnung, getrennt durch kurze Stücke, in welchen der Draht seinen ursprünglichen Kreisquerschnitt erhalten hat.

Als Ursache nahm ich in dieser Notiz das Vorhandensein von großen einheitlichen Kristallen an, die in Schichten gelagert sind. Die Metalle, bei denen ich diese Eigenschaft festgestellt hatte, waren Zinn, Blei und Quecksilber. Das letzte natürlich gefroren. Herr B. B. Baker sah die gleichen Erscheinungen bei Natrium und Kalium. Es kann also den von Mark, Polanyi und Schmid genannten

[1] ZS. f. Phys. **12**, 58 u. 78, 1923.

Metallen Quecksilber, Natrium und Kalium zugefügt werden. Blei- und Zinndrähte waren erzeugt durch langdauernde Erhitzung in der Nähe des Schmelzpunktes. Die genauen Bedingungen sind dort nicht veröffentlicht, da die Angelegenheit von geringem Interesse schien. Ich habe jetzt die Absicht, daran weiter zu arbeiten.

Ich schätze sehr die ausgezeichnete Arbeit der Herren Mark, Polanyi und Schmid, und ich möchte nicht den Anschein erwecken, als wollte ich den Herren etwas von ihren Erfolgen wegnehmen. Ich wollte nur sagen, daß ich die angegebene Erscheinung vor vielen Jahren gesehen und beschrieben habe.

24. Oktober 1923.

Bemerkung zu einer Arbeit von Herrn Herbert Schönborn: „Über die Beweglichkeit radioaktiver Ionen in der Bunsenflamme“ [1]).

Von **E. N. da C. Andrade** in Woolwich.

(Eingegangen am 27. Oktober 1923.)

In der im Titel genannten Arbeit zeigt Herr Schönborn, ein Schüler von Herrn J. Franck, daß er Geschwindigkeiten positiver Träger in Flammen erhalten hat von etwa 300 cm sec/Volt cm gegenüber meinen früheren Werten von 2,5 cm sec/Volt cm und sagt dann: „diese großen Unterschiede lassen sich nicht durch Unterschiede der Temperatur erklären“, was sicherlich richtig ist.

Er wirft dann die Frage nach der Zuverlässigkeit meiner Methoden auf, die in Phil. Mag. (6) **23**, 865, 1912 veröffentlicht sind, und führt gegen mich in erster Linie H. A. Wilson und dessen Schüler Lusby (dessen Resultate stehen und fallen mit denen von Wilson) an und schließt, daß meine Kritik an diesen Arbeiten schlecht fundiert sei. Das könnte vielleicht überzeugend wirken, wenn Wilson selbst mit Herrn Schönborn in Übereinstimmung wäre. Das ist indessen nicht der Fall. In einer Veröffentlichung, welche Herrn Schönborn unbekannt zu sein scheint (Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **216**, 63, 1915), beschrieb Wilson Geschwindigkeitsmessungen von positiven Trägern nach einer neuen Methode, die ihn zur Überzeugung gebracht habe, daß ich im Recht bin. Er erhält jetzt Werte von 1 cm sec/Volt cm, was sehr gut mit meinen Werten übereinstimmt unter Berücksichtigung des Unterschiedes der Flamme. Das folgende Zitat drückt seine Ansicht aus. „It appears that the earlier attempts to measure the velocity of the positive ions of salt vapours in flames gave values much too high. Andrade has recently obtained values of about 3 cm per second for 1 volt per centimetre for the positive ions of strontium salts. The difference between this and the value of about 1 cm per second just obtained may be partly due to differences between Andrade's flames and mine. Also there may have been few positive ions, even in my flames, with velocities greater than 1 cm per second“, und nach einer Zusammenfassung meiner Kritik der von ihm und Lusby erhaltenen Resultate fährt er fort: „This explanation

[1]) ZS. f. Phys. **4**, 118, 1921.

of the large velocities obtained in the earlier experiments was suggested by Andrade. The present experiments have convinced me that his suggestion is correct".

Es werden also die Versuche, die Schönborn zitiert, um seine Resultate zu stützen, gerade von denen verleugnet, die sie ausgeführt haben, und diese ziehen meinen Wert vor.

Herrn Schönborns Resultate werden unzweifelhaft gefälscht durch die Annahme eines unrichtigen Potentialgradienten, genau wie es in den früheren Arbeiten geschehen ist. Nach seiner Fig. 3 scheint der wahre Gradient etwa 10 Volt/cm zu sein, was einer Geschwindigkeit von 14,5 statt von 198 cm sec/Volt cm entspricht, aber diesem Wert kann mit Rücksicht auf seine experimentellen Anordnungen keine große Bedeutung zugemessen werden.

Ich möchte dies aber nicht weiter diskutieren. Ich wollte mit dieser Notiz lediglich feststellen, daß Herrn Schönborns Wert nicht, wie er annimmt, in Übereinstimmung mit denen von anderen ist, und daß die von Herrn Schönborn gegen mich zitierten Autoritäten ihm selbst widersprechen.

24. Oktober 1923.

Berichtigung

zu der Arbeit F. Stäblein, Über den Einfluß des gebundenen Kohlenstoffs usw., Band 20, Heft 3/4.

Auf Seite 226, Anm. 2 steht irrtümlich F. Weber statt F. Wever.

Zur Gittertheorie des Flußspats[1]).

Von **Gustav Heckmann** in Göttingen.

(Eingegangen am 9. Februar 1924.)

Inhaltsübersicht: Aus den gemessenen Elektrizitätskonstanten und der Reststrahlenwellenlänge des Flußspats werden Rückschlüsse auf die Natur der den elektrostatischen Kräften in einem Ionengitter sich überlagernden „Abstoßungs"kräfte gezogen.

An physikalischen Konstanten, die sich zur Prüfung der Gittertheorie eignen, sind beim Flußspat die Elastizitätskonstanten und der Reststrahl gemessen. Die Elastizitätskonstanten sind[2]):

$$c_{11} = 16{,}7 \cdot 10^{8}, \quad c_{12} = 4{,}57 \cdot 10^{8}, \quad c_{44} = 3{,}45 \cdot 10^{8} \text{ g-Gew. cm}^{2},$$

der Reststrahl[3])

$$\lambda_R = 31{,}6\,\mu.$$

Die Elastizitätskonstante c_{44} fällt wegen zu großer Abhängigkeit von den bisher in der Gittertheorie vernachlässigten Ionendeformationen für die Prüfung der Theorie aus[4]), es bleiben also drei gemessene Größen übrig. Im ganzen haben wir also vier Bedingungen zu befriedigen, da die Gleichgewichtsbedingung für D-Gitter[5]) noch hinzutritt. Wieviel verfügbare Parameter der Rechnung stehen jenen Bedingungen gegenüber? Setzen wir in gewohnter Weise die potentielle Energie zweier Partikel der Sorten k und k' aufeinander als

$$\varphi_{kk'}(r) = \frac{e_k e_{k'}}{r} + \frac{b_{kk'}}{r^n}$$

an, so haben wir zu beachten, daß von den Koeffizienten $b_{kk'}$ im vorliegenden Falle dreier Basispartikel (Ca, F, F) nur die vier

$$b_{23},\ b_{31},\ b_{12},\ \beta = \frac{1}{3}(b_{11} + b_{22} + b_{33})$$

in die Rechnung eingehen[6]). Beim Flußspat reduziert sich dieses Koeffizientenschema weiter zu:

$$b_{FF},\ b_{CaF},\ b_{CaF},\ \beta,$$

[1]) Die Durchführung der Rechnung findet sich in meiner Dissertation „Über die Elastizitätskonstanten der Kristalle". Göttingen 1924.

[2]) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, § 372. Leipzig 1910.

[3]) H. Rubens, Wied. Ann. **69**, 576, 1899. Die Realität eines zweiten Reflexionsmaximums bei 24 μ ist unsicher.

[4]) Vgl. hierüber eine demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit „Elastizitätskonstanten und Gittertheorie"; sie wird im folgenden als EG zitiert.

[5]) EG (67).

[6]) EG § 3.

enthält also drei Parameter. Als vierte Unbekannte geht der Abstoßungsexponent n in die Rechnung ein. Die Anzahl der verfügbaren Parameter reicht also gerade hin, um den Anschluß an jene vier Bedingungen zu erreichen, und eine eigentliche Prüfung der elektrostatischen Kohäsionstheorie ist darüber hinaus nicht mehr möglich. Da jedoch die numerische Bestimmung der b für die Erkenntnis der Natur der Zusatzkräfte $\frac{b_{kk'}}{r^n}$ wichtig ist, wollen wir das Resultat der Rechnung kurz mitteilen.

Aus der reziproken Kompressibilität

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$$

berechnet man den Abstoßungsexponenten n nach EG (70) zu rund 7. Mit den drei Koeffizienten b_{CaF}, b_{FF} und β hat man dann drei lineare Gleichungen zu befriedigen:

1. die Gleichgewichtsbedingung
2. die Gleichung für c_{11}

} enthalten b_{CaF}, b_{FF} und b,

3. die Gleichung für den Reststrahl (enthält nur b_{CaF}).

Man erhält also b_{CaF} direkt aus dem Reststrahl und dann die beiden anderen Koeffizienten aus den beiden ersten Gleichungen. Der Reststrahl λ ist zuvor nach Försterling[1]) auf die Eigenfrequenz ω_0 des Gitters umzurechnen. Im vorliegenden Falle ist

$$\lambda^2 = 803 \cdot \frac{K(\varepsilon - K)}{2\varepsilon - K},$$

wo λ in μ zu rechnen und ε die statische Dielektrizitätskonstante ist, während K direkt mit der Eigenfrequenz zusammenhängt:

$$K = \frac{8\pi\varrho F^2}{M_{Ca} M_F} \cdot \frac{1}{\omega_0^2};$$

ϱ Dichte, F Faradaysche Konstante, M Molekulargewichte. Bei $\varepsilon = 6{,}82$ kann λ nach der vorletzten Gleichung den Maximalwert $\lambda_M = 30{,}7\,\mu$ nicht überschreiten. Da dieser noch unterhalb des beobachteten Reststrahls liegt, wird man ihn zur Berechnung der Eigenfrequenz verwerten. Ihm entspricht der Wert $K = K_M = 3{,}99$. Um einen Überblick über die Zuverlässigkeit der Resultate zu gewinnen, rechneten wir noch mit einigen K_M benachbarten Werten von K. Wir stellen sie hier zusammen; dazu die mit ihnen berechneten

[1]) Ann. d. Phys. **61**, 577, 1920.

Werte von λ, B_{CaF}, B_{FF}, B; B, B sind die den b, β nach den Gleichungen EG (57)

$$\frac{b}{\delta^n} = B \cdot \frac{e^2}{\delta}$$

$$\frac{\beta}{\delta^n} = \mathrm{B} \cdot \frac{e^2}{\delta}$$

entsprechenden dimensionslosen Größen, δ eine Längendimension des Gitters (wir wählten die halbe Würfelkante).

$$K = \begin{cases} 3 \\ {}^9/_{10}\, K_M \\ K_M = \mathbf{3{,}99} \\ {}^{11}/_{10}\, K_M \\ 5 \end{cases} \qquad \lambda = \begin{cases} 29{,}4\,\mu \\ 30{,}4 \\ \mathbf{30{,}7} \\ 30{,}5 \\ 29{,}2 \end{cases}$$

$$B_{CaF} = \begin{cases} +\,0{,}041 \\ +\,0{,}037 \\ +\,\mathbf{0{,}035} \\ +\,0{,}034 \\ +\,0{,}033 \end{cases} \qquad B_{FF} = \begin{cases} +\,0{,}017 \\ +\,0{,}013 \\ +\,\mathbf{0{,}011} \\ +\,0{,}010 \\ +\,0{,}008 \end{cases} \qquad \mathrm{B} = \begin{cases} -\,0{,}117 \\ -\,0{,}059 \\ -\,\mathbf{0{,}029} \\ -\,0{,}005 \\ +\,0{,}028 \end{cases}$$

Aus der λ-Tabelle sieht man, daß die Extremwerte außer Betracht bleiben dürften, weil die zugehörigen λ bei $29\,\mu$, also zu weit von dem beobachteten Reststrahl entfernt liegen. Die drei Koeffizienten B_{CaF}, B_{FF}, B sind, wie zu erwarten, dem Betrage nach von gleicher Größenordnung. B ist weniger sicher als die beiden anderen Koeffizienten. Dem entspricht das von Born und Bormann bei Zinkblende gefundene Ergebnis, daß die Elastizitätskonstanten c_{11} und c_{12} sowie der Reststrahl relativ unempfindlich sind gegen Änderungen von B[1]). Das positive Vorzeichen bedeutet Abstoßung, das negative Anziehung. Nach Born hat man die „Abstoßungs"-Kraft zu deuten als elektrostatische Wirkungen der äußeren Elektronenhüllen der Ionen aufeinander. Sie wird im allgemeinen eine Abstoßung sein. Nur wenn in zwei Partikeln die Elektronen (Dipole) synchron und parallel umlaufen, resultiert, wie man leicht sieht, eine Anziehung. Auf Grund der Quantentheorie ist nach Born[2]) ein solcher Synchronismus zu erwarten bei physikalisch identischen Partikeln, welche außerdem geometrisch äquivalente Lagen im Gitter haben, also insbesondere zwischen Partikeln, welche demselben einfachen Gitter angehören. Danach ist B immer negativ zu erwarten. B_{FF} dagegen repräsentiert die Abstoßungskraft zwischen den beiden ineinandergestellten

[1]) Ann. d. Phys. **62**, 232, 1920. Was dort mit βb_{12} bezeichnet wird, heißt hier β.

[2]) M. Born, Die Naturwissenschaften **10**, 677, 1922.

einfachen F-Gittern. In diesem Falle sind die beiden Partikel zwar auch physikalisch identisch, ihrer geometrischen Lage nach jedoch nicht äquivalent. Die beiden ineinandergestellten F-Gitter sind vielmehr Spiegelbilder am Nullpunkt; man wird also vermuten, daß ihre Dipole zwar synchron, aber entgegengesetzt umlaufen. Das würde eine Abstoßung ergeben, wie es die Rechnung bestätigt. Wie schon die früheren Ergebnisse beim Steinsalztyp und bei Zinkblende bildet demnach auch die vorliegende Flußspatrechnung eine volle Bestätigung der Bornschen Auffassung von der Abstoßungskraft als elektrostatischer Wirkung der äußeren Elektronenhüllen unter Berücksichtigung der Phasenbeziehungen zwischen den umlaufenden Elektronen.

Wie erwartet, ergibt sich die Differenz $c_{12} - c_{44}$ von ganz falscher Größenordnung, nämlich $0{,}067 \cdot 10^8$ statt der gemessenen $1{,}12 \cdot 10^8$ g-Gew. cm^2.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Born für mannigfache Förderung herzlichen Dank aussprechen.

Über weiche Röntgenstrahlen.

Von **P. Lukirsky** in Petrograd.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1924.)

Die Untersuchung der Wellenlängen im Spektralintervall zwischen den kürzesten ultravioletten und den weichen Röntgenstrahlen, ist nicht nur zur Ausfüllung eines noch nicht erforschten Intervalls der elektromagnetischen Strahlung interessant. Die Bestimmung der charakteristischen Wellenlängen leichter Elemente (diese Wellenlängen fallen gerade in jenes Intervall) ist auch sehr wichtig für die Entscheidung der Frage nach dem Atombau. Die leichten Atome enthalten ja eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Elektronen und lassen die Gesetze der Atommechanik in einfacher Weise hervortreten. Gleichzeitig bemerken wir, daß in den leichten Atomen die Bildung der noch nicht vollendeten Elektronengruppen vor sich geht; die Erforschung ihrer Spektra liefert uns also die Kenntnis über ihr allmähliches Entstehen beim Übergang von einem Element zum folgenden und nicht, wie meist in anderen Gebieten, über das Verhalten der fertigen Elektronengruppen (Moseleys Gesetz).

Die äußersten ultravioletten Wellenlängen sind in den letzten Jahren von Millikan mit Hilfe eines besonders konstruierten Diffraktionsgitters erforscht worden. Es gelang Millikan zunächst bis 202 Å, und in der letzten Zeit bis 136 Å vorzudringen. Speziell für Kohlenstoff fand er eine Reihe von Wellenlängen bis 360 Å. Die weichen Röntgenstrahlen sind mit Hilfe von Kristallen bis 12 Å gemessen worden. Um nun Wellenlängen in dem übrigbleibenden Intervall zu messen, müßte man entweder Kristalle mit großer Gitterkonstante züchten, oder ein künstliches Gitter mit sehr dichten und regelmäßigen Strichen anfertigen.

Außerdem kann man aber zum Zwecke der Wellenlängenbestimmung die bekannte Eigenschaft der Strahlen benutzen, daß sie nämlich beim Auftreffen auf ein Metall sekundäre Elektronen hervorrufen. Es ist bekannt, daß eine solche Elektronenemission sowohl unter der Wirkung der ultravioletten als auch der Röntgenstrahlen stattfindet und in beiden Fällen denselben Gesetzen folgt. Man ist berechtigt anzunehmen, daß auch im Falle der zwischenliegenden Wellenlängen dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten werden. Die Erscheinung der sekundären Elektronenemission kann sowohl zur Bestimmung der Absorptionsgrenzen verschiedener Serien des untersuchten Elementes

als auch zur Wellenlängenmessung seiner Spektrallinien benutzt werden. Wir wollen diese Methoden gesondert betrachten.

Bestimmung der Gesamtzahl der sekundären Elektronen. Wenn die primären Elektronen auf die Antikathode auftreffen, so emittiert diese ein kontinuierliches Röntgenspektrum, dessen Höchstfrequenz durch die Energie eV der primären Elektronen bestimmt wird. Indem wir die Spannung zwischen der Kathode und der Antikathode allmählich vergrößern, verändern wir das emittierte Spektrum, indem einerseits seine Gesamtintensität anwächst und andererseits seine Grenze sich nach kurzen Wellenlängen verschiebt. Wenn die angelegte Potentialdifferenz den Wert $eV_g = h\nu_g$ erreicht, wo ν_g die Absorptions- oder Anregungsgrenze irgend einer charakteristischen Serie unserer Antikathode ist, so tritt zum kontinuierlichen Spektrum die Emission der ganzen erwähnten Serie hinzu. Beim weiteren Anwachsen der Spannung wird die Intensität sowohl des kontinuierlichen als auch des charakteristischen Spektrums zunehmen. Lassen wir die Röntgenstrahlung der Antikathode auf eine Metallplatte fallen, so entsteht ein Strom von sekundären Elektronen. Wenn wir diesen Gesamtstrom bei verschiedenen Spannungen V_1 unserer Röntgenröhre messen, so erhalten wir folgendes. Bei kleiner Spannung haben wir nur das kontinuierliche Spektrum und dementsprechend eine gewisse Anzahl von Elektronen; wächst die Spannung, so wächst auch die Intensität des Spektrums und zugleich auch die Zahl der Elektronen. Erreicht nun die Spannung den Wert eV_g, so beginnt die Emission der Serie. In diesem Moment verändert die Kurve: Sekundärstrom—Röhrenspannung, ihre Neigung, denn von jetzt ab wird die Gesamtzahl der Elektronen nicht nur durch das kontinuierliche, sondern auch durch das charakteristische Spektrum bedingt. Durch diese Knicke auf der Kurve können die Absorptionsgrenzen der verschiedenen Serien des Antikathodenmaterials bestimmt werden. Diese Methode haben fast gleichzeitig Richardson und Bazzoni[1]), Kurth[2]), Hughes[3]), Holtsmark[4]), Foote und Mohler[5]), Horton[6]) angewandt; auch in der vorliegenden Arbeit wurde von ihr zur Bestimmung der Seriengrenzen Gebrauch gemacht. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Methode keine große Genauigkeit zuläßt, denn das Hinzukommen der

[1]) Phil. Mag. **42**, 1015, 1921.
[2]) Phys. Rev. (2) **18**, 461, 1922.
[3]) Phil. Mag. **43**, 145, 1922.
[4]) Phys. ZS. **23**, 252, 1922; **24**, 225, 1923.
[5]) Bull. Bur. of Stand. 1921—1922.
[6]) Phil. Mag. **45**, 721, 1923.

zunächst nur schwach auftretenden Serienemission zum kontinuierlichen Spektrum verändert die Neigung der Kurve unbeträchtlich, so daß die Knickstelle nur ungenau bestimmt werden kann. Nur dann, wenn als Antikathode ein Gas fungierte (Richardson, Foote und Mohler), sind die Knicke besser definiert, weil, allem Anschein nach, die Gase kein kontinuierliches Spektrum geben. Einige Daten der verschiedenen Autoren sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der ersten Spalte ist das untersuchte Element bezeichnet und in den folgenden die Grenzen der betreffenden Serien, ausgedrückt in Volt.

Tabelle 1.

Element	K_g	L_g	M_g	Autor
C	289	32,9	—	Kurth
	286	—	—	Richardson, Bazzoni
	215	34,9	—	Hughes
	285—290	—	—	Holtsmark
	234 u. 272	—	—	Foote, Mohler
B	148	24,5	—	Hughes
	145—150	—	—	Holtsmark
Al	—	123	37,8	Kurth
	—	107	42 u. 66	Fr. Horton
Zn	—	—	119 u. 200	Fr. Horton

Geschwindigkeitsmessung der sekundären Elektronen. Die von den Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen können auch zur unmittelbaren Bestimmung der im Spektrum enthaltenen Wellenlängen benutzt werden. Dazu muß man aber nicht den Gesamtstrom, sondern die Geschwindigkeiten der sekundären Elektronen messen. Aus zahlreichen Versuchen weiß man, daß die Energie der Elektronen, welche sowohl durch gewöhnliches Licht als auch durch Röntgenstrahlen ausgelöst werden, der Einsteinschen Beziehung

$$eV = h\nu - p_1 - p_2 \qquad (1)$$

genügen, wo $e.V$ die kinetische Energie des Elektrons, ν die Frequenz des auffallenden Lichtes und h die Plancksche Konstante ist. Die Größen p_1 und p_2 haben folgende Bedeutung. Wenn das auffallende Lichtquant $h\nu$ ein freies Elektron herauswirft, so muß beim Durchgang durch die Oberfläche das Elektron die Arbeit p_2 (Kontaktpotential) leisten; seine Energie wird also $h\nu - p_2$ sein. Wird aber ein Elektron aus dem Atominnern ausgelöst, so muß es noch den Energiebetrag p_1 auf seine Entfernung von dem betreffenden Energieniveau verwenden. In diesem allgemeinen Falle bestimmt sich die Energie des Elektrons nach Verlassen der Metalloberfläche durch die

Formel (1). Mißt man auf irgend eine Weise die Geschwindigkeiten der herausfliegenden Elektronen und berücksichtigt dabei die Größen p_1 und p_2, so kann man die Frequenz ν der auffallenden Welle bestimmen. Umgekehrt kann man aus der Frequenz ν die zur Abtrennung von den betreffenden Atomniveaus nötige Arbeit p_1 (Seriengrenzen) berechnen. Diese Methode führt zu einer direkten Wellenlängenbestimmung. Dabei ist es wesentlich, daß wir eine solche Spannung im Röntgenrohr benutzen können, bei welcher das charakteristische Spektrum der Antikathode stark ausgeprägt ist und auf die Serienlinien ein beträchtlicher Teil der Strahlungsenergie und der sekundären Elektronen entfällt.

Diese Methode wurde in letzter Zeit für verhältnismäßig harte Strahlen von De Broglie[1]), Whiddington[2]) und Robinson[3]) angewandt, wobei sie nicht nur Wellenlängen, sondern auch die verschiedenen Energiebeträge p_1 bestimmten. Zur Messung der Geschwindigkeiten benutzten sie die Ablenkung der Elektronen im Magnetfelde. Die Methode verlangt aber ein enges Elektronenbündel, welches aus der in allen Richtungen vor sich gehenden Emission ausgesondert werden muß. Für relativ harte Strahlen ist das möglich, denn die Energie des Spektrums ist groß und ebenso die Zahl der Elektronen. Bei weichen Strahlen, deren Erforschung hier beabsichtigt ist, ist aber die Zahl der Elektronen gering; die Aussonderung eines engen Bündels würde daher den schon an sich kleinen Effekt noch bedeutend verringern. Derselben Schwierigkeit begegnet man, wenn man die Methode des verzögernden elektrischen Feldes zwischen ebenen Platten benutzen will. Wendet man nämlich diese Methode unmittelbar auf die Gesamtemission der bestrahlten Platte an, so wird, selbst wenn alle Elektronen dieselbe Geschwindigkeit haben würden, die Kurve: Elektronenstrom—verzögerndes Feld, eine Parabel, weil die Elektronen die Platte unter verschiedenem Winkel verlassen und das Feld nur an einer Komponente die Geschwindigkeit angreift. Sind Elektronen mit verschiedenen oder gar mit kontinuierlich verteilten Geschwindigkeiten vorhanden, so ist man, wenn man von einer Aussonderung eines schmalen parallelen Bündels Abstand nimmt, auf eine ganz übersichtliche Analyse der sich überlagernden Parabeln angewiesen.

Diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man einen sphärischen Kondensator anwendet. Wenn man durch eine Öffnung die innere Kugel mit Röntgenstrahlen beleuchtet und ein verzögerndes

[1]) Journ. de phys. (6) **2**, 265, 1921.
[2]) Phil. Mag. **43**, 1116, 1922.
[3]) Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 455, 1923, Nr. 727.

Feld zwischen den Belegungen anlegt, so bekommen wir folgendes. Die sekundären Elektronen, welche die Oberfläche unter verschiedenen Winkeln verlassen, werden sich im radialen Felde auf Kurven zweiten Grades weiterbewegen und die äußere Kugel erreichen, weil ihre Bewegung vom Perihelium weg gerichtet ist. Nur dann, wenn das verzögernde Potential einen Wert erreicht, welcher sehr angenähert gleich der Anfangsenergie der Elektronen $\frac{1}{2} m v_0^2$ ist, werden diese, und zwar fast alle gleichzeitig, vom Felde aufgehalten und auf die innere Kugel zurückgebogen. Diese Behauptung kann man durch Betrachtung der Bewegungsgleichungen der Elektronen beweisen.

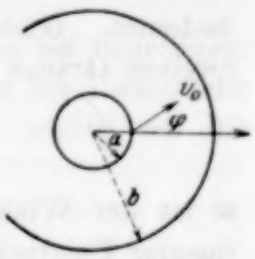


Fig. 1.

Es sei der Radius der inneren Kugelfläche a, der äußeren b; dann ist die radiale elektrische Feldstärke:

$$X = \frac{a b V}{(b - a) \cdot r^2}, \tag{2}$$

wo V das an die äußere Kugel angelegte Potential bedeutet. Der Flächensatz in Polarkoordinaten (r, θ) liefert:

$$r^2 \frac{d\theta}{dt} = K. \tag{3}$$

Bildet die Anfangsgeschwindigkeit v_0 (Fig. 1) des Elektrons mit der Polarachse den Winkel φ, so bekommen wir für $t = 0$ folgende Anfangsbedingungen:

$$r_0 = a; \quad \theta_0 = 0; \quad \left(\frac{dr}{dt}\right)_0 = v_0 \cos\varphi; \quad \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_0 = \frac{v_0 \sin\varphi}{a}.$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (3) ein, so erhalten wir:

$$K = a \cdot v_0 \sin\varphi. \tag{4}$$

Weiterhin erhalten wir aus dem Energiesatz:

$$r^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = v_0^2 + \frac{2 e a b}{b - a} \cdot \frac{V}{m} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a}\right). \tag{5}$$

Bezeichnen wir $\frac{e a b V}{(b-a) m} = f$ und setzen $\frac{d\theta}{dt}$ aus (3) in (5) ein, so erhalten wir wie üblich die Bahngleichung:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \frac{K \cdot U}{f} \cos(\theta - \alpha)}{\frac{K^2}{f}}, \tag{6}$$

wo U die positiv genommene Quadratwurzel

$$U = + \sqrt{v_0^2 - \frac{2f}{K} + \frac{f^2}{K^2}}$$

bedeutet. Gleichung (6) ist die allgemeine Gleichung einer Kurve zweiten Grades mit der Exzentrizität

$$e = \frac{KU}{f}. \tag{7}$$

α ist der Winkel zwischen der Richtung nach dem Perihelium und unserer Polarachse. Wir führen folgende Größen ein, welche die Abmessungen des Kondensators und das angelegte Feld charakterisieren:

$$\frac{b-a}{a} = \eta; \quad \frac{e.V}{\frac{m v_0^2}{2}} = \varepsilon. \tag{8}$$

Wir wollen zunächst zeigen, daß bei beliebigen Werten des Emissionswinkels φ und der Größen ε und η das Elektron beim Verlassen der Oberfläche sich vom Perihelium seiner Bahn entfernt. Zu diesem Zwecke bestimmen wir den Winkel α; indem wir den Ausdruck (6) nach θ differentiieren, erhalten wir:

$$\frac{r\,d\theta}{dr} = \frac{\frac{K^2}{f}}{re\sin(\theta - \alpha)}.$$

Nach Einsetzen der Anfangsbedingungen und der Größen (8) finden wir:

$$\sin\alpha = -\frac{2\eta}{e\varepsilon}\sin\varphi\,.\cos\varphi. \tag{9}$$

Da nun η, ε, e wesentlich positiv sind, so ist bei $0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$ $\sin\alpha < 0$, und die Richtung nach dem Perihelium liegt im dritten oder vierten Quadranten; bei $0 > \varphi > -\frac{\pi}{2}$ ist $\sin\alpha > 0$, und das Perihelium fällt in den ersten oder zweiten Quadranten. Es entfernt sich also in beiden Fällen (und nur diese Fälle haben wir zu betrachten) das Elektron im Anfangspunkt seiner Bahn vom Perihelium.

Jetzt wollen wir betrachten, in welchen Fällen das Elektron die äußere Kugel erreicht. Indem wir in den Ausdruck für die Exzentrizität die Größen (8) einführen, erhalten wir:

$$e = + \sqrt{1 + \frac{4\eta^2}{\varepsilon^2}\sin^2\varphi\left(1 - \frac{\varepsilon}{\eta}\right)}. \tag{10}$$

Daraus ersieht man, daß die Bahn bei

$$\varepsilon < \eta \text{ eine Hyperbel,}$$
$$\varepsilon = \eta \text{ eine Parabel,}$$
$$\varepsilon > \eta \text{ eine Ellipse}$$

ist. In den beiden ersten Fällen erreicht das Elektron bei beliebigem Winkel φ die äußere Kugel, da diese beiden Bahnen ins Unendliche führen. Für den Fall einer elliptischen Bewegung wollen wir die Apheldistanz r_2 berechnen. Diese Distanz ist:

$$r_2 = \frac{\varepsilon a (1+e)}{2(\varepsilon - \eta)}.$$

Da die Exzentrizität e und zugleich auch r_2 beim Anwachsen des Winkels φ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ abnehmen, so werden die Elektronen mit $\varphi = \frac{\pi}{2}$ die kleinste Apheldistanz haben, für welche folgende Beziehung gilt:

$$\frac{r_{2\,\min}}{b} = \frac{\varepsilon(1-\eta)}{2(\varepsilon-\eta)}\left[1 + \left(\frac{2\eta}{\varepsilon} - 1\right)\right].$$

Man sieht leicht, daß bei $\varepsilon \leqq 2\eta - \eta^2$, $\frac{r_{2\,\min}}{b} \geqq 1$. Unter diesen Verhältnissen werden also alle Elektronen unabhängig von ihrem Winkel φ die äußere Kugel erreichen. Andererseits folgt aus dem Energieprinzip, daß bei $\varepsilon \geqq 1$, d. h. $eV \geqq \frac{1}{2} m v_0^2$ kein einziges Elektron zur äußeren Kugel gelangt. In dem Intervall $1 \geqq \varepsilon \geqq 2\eta - \eta^2$ wird also der von den Elektronen mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 herrührende Stromanteil von seinem vollen Werte auf 0 abfallen. In der Tabelle 2 sind diese Intervalle für verschiedene Verhältnisse der Radien b und a zusammengestellt.

Tabelle 2.

$\frac{b}{a}$	10	5	3	2
ε	0,99 ⟷ 1	0,96 ⟷ 1	0,88 ⟷ 1	0,75 ⟷ 1

Aus Tabelle 2 sieht man, daß z. B. beim Radienverhältnis $\frac{b}{a} = 10$ und einem verzögernden Potential $eV = 0{,}99 \cdot \frac{1}{2} m v_0^2$ alle Elektronen die äußere Kugel noch erreichen, während bei $eV = \frac{1}{2} m v_0$ alle Elektronen aufgehalten werden. Auf der Kurve: Stromstärke — verzögerndes Potential werden wir also beim Anwachsen des Potentials $e.V$ von 0 bis $0{,}99 \cdot \frac{1}{2} m v_0^2$ eine zur Abszissenachse parallele Gerade erhalten,

welche im Bereich des letzten Prozentes der Veränderung von V zu 0 abfallen wird. Dieses Resultat zeigt, wie empfindlich die Methode der Geschwindigkeitsmessung der Elektronen ist, wobei die Notwendigkeit der Aussonderung eines Bündels vollständig wegfällt und alle in verschiedenen Richtungen emittierten Elektronen zur gemessenen Stromstärke beitragen.

Mit Hilfe der erhaltenen Formeln kann man leicht bestimmen, nach welchem Gesetz der Abfall der betrachteten Kurve stattfinden wird. In der Tat sieht man leicht, daß im Bereiche $1 \geqq \varepsilon \geqq 2\eta - \eta^2$

$$\frac{r_2}{b} = 1, \quad \text{bei} \quad \sin^2\varphi_1 = \frac{1-\varepsilon}{(1-\eta)^2}.$$

Es werden also alle Elektronen mit $\varphi > \varphi_1$ zurückkehren, während diejenigen mit $\varphi < \varphi_1$ die äußere Kugel erreichen werden. Setzt man voraus, daß die Elektronen gleichmäßig nach allen Richtungen emittiert werden, so wird zwischen den Winkeln φ und $\varphi + d\varphi$ die Anzahl dn emittiert werden

$$dn = n_0 \sin\varphi \, d\varphi,$$

wo n_0 die Gesamtzahl der emittierten Elektronen bedeutet. Die Zahl der Elektronen, welche die äußere Kugel erreichen, wird also

$$n = n_0 \int_0^{\varphi_1} \sin\varphi \, d\varphi = n_0(1 - \cos\varphi_1).$$

Setzt man hier die Ausdrücke für φ_1, ε und η ein, so erhält man:

$$n = n_0 \left[1 - \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}\left(1 - \frac{eV}{m\frac{v_0^2}{2}}\right)} \right]. \tag{11}$$

Nach dieser Formel also wird der Strom von einem Anfangswerte auf 0 abfallen. Die Stelle, wo der Strom verschwindet, gibt uns die Geschwindigkeit v_0. Haben wir Elektronen mit verschiedenen Geschwindigkeiten und ist unter ihnen eine mehr oder weniger zahlreiche Gruppe von Elektronen mit einer bestimmten Geschwindigkeit v_0 vorhanden, so wird sich eine solche Gruppe im Verlaufe der Kurve Stromstärke—verzögerndes Potential durch einen plötzlichen Abfall deutlich bemerkbar machen. Diese Methode des Kugelkondensators wurde in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der Geschwindigkeiten der Elektronen, welche von den Spektrallinien der Antikathode ausgelöst werden, angewandt. Wir wollen darauf hinweisen, daß eine ähnliche Methode von Richardson und Compton[1]) zur Bestimmung

[1]) Phil. Mag. (6) **24**, 875, 1912, Oktober.

der Geschwindigkeiten von Photoelektronen benutzt worden ist. Sie beleuchteten mit fokussiertem Lichte die Mitte einer kleinen Platte, welche im Zentrum einer Kugel angebracht war. Dabei wurden alle Photoelektronen, indem sie ungefähr gegen die Kraftlinien liefen, gleichzeitig vom Felde aufgehalten, unabhängig von ihrer Anfangsrichtung. Die Verzerrung des Feldes, welche durch die Platte verursacht wird, läßt sich kaum in Rechnung bringen. Daher kann diese Methode nur bei einer sehr kleinen Platte, d. h. im Grenzfalle eines

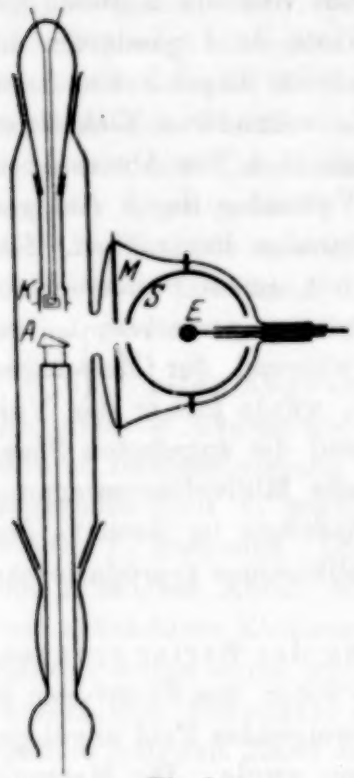


Fig. 2.

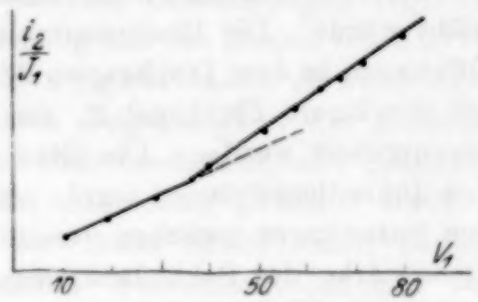


Fig. 3.

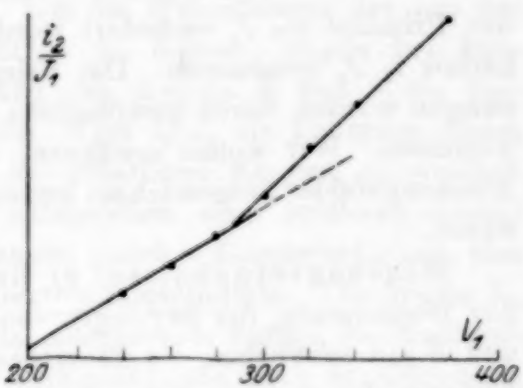


Fig. 4.

Kugelkondensators mit punktförmiger Elektrode, einigermaßen zuverlässige Resultate liefern. Die Methode des Kugelkondensators bleibt hingegen exakt anwendbar auch bei bedeutenden Abmessungen der inneren Kugel, was besonders für Röntgenstrahlen wichtig ist, welche wir nicht fokussieren können.

Experimentelle Anordnung. Für die Untersuchung der weichen Röntgenstrahlen wurde eine folgendermaßen konstruierte Röntgenröhre benutzt (Fig. 2). Als Kathode *K* diente eine gewöhnliche Kathode nach Coolidge mit einer Wolframspirale. Sehr nahe an derselben (zur Vermeidung von Raumladungswirkungen) befand sich die Antikathode *A* mit Wasserkühlung. Die zwischen der Kathode

und Antikathode angelegte Spannung V_1 wurde einer Akkumulatorenbatterie entnommen und konnte im Bereiche von 20 bis 750 Volt verändert werden. Das Pumpenaggregat bestand aus hintereinandergeschalteter Kapselpumpe, Quecksilberpumpe (beide nach Gaede) und Kondensationspumpe nach Langmuir. Um die Quecksilberdämpfe von der Röhre fernzuhalten, wurde eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle zwischen der Röhre und den Pumpen eingeschaltet. Um die Röhre vollständig zu entgasen, wurde vor dem Versuch längere Zeit evakuiert, wobei die Röhre beständig erwärmt und die Kathode geglüht wurde. Die Röntgenstrahlen der Antikathode A passierten die Öffnungen in dem Diaphragma M und der äußeren Kugel S und fielen auf die innere Zinkkugel E, aus welcher die sekundären Elektronen hervorgeholt wurden. Die Güte des Vakuums, d. h. die Abwesenheit von Ionisationsströmen, wurde während des Versuches durch Anlegen von Spannungen zwischen verschiedenen Elektroden kontrolliert. Die Stromstärke des Sekundärstromes i_2 wurde mit einem Saitenelektrometer mit Wollastonfaden von 1,5 μ Durchmesser gemessen; i_2 war von der Größenordnung 1.10^{-14} Amp. Da während der Messungen der Primärstrom J_1 verändert werden mußte, wurde immer das Verhältnis i_2 J_1 genommen. Der Primärstrom und die angelegten Spannungen wurden durch gewöhnliche Westonsche Millivoltamperemeter gemessen. Wir wollen erwähnen, daß die Resultate im Bereiche der Ablesungsfehler ausgezeichnet konstant und vollkommen reproduzierbar waren.

Messungsergebnisse: a) Bestimmung der Seriengrenzen. Zur Bestimmung der Seriengrenzen wurde zwischen den Elektroden E und S ein schwaches, die Elektronen beschleunigendes Feld angelegt, wodurch der gesamte Sekundärstrom gemessen wurde. Die Messung des Verhältnisses i_2 J_1 bei verschiedenen Spannungen V_1 in der Röntgenröhre liefert die nötigen Daten zur Bestimmung der Seriengrenzen (vgl. die oben zitierten Arbeiten von Kurth, Richardson u. a.). Die Resultate einer solchen Beobachtungsreihe an Kohlenstoff (als Antikathode wurde Diamant benutzt) sind in Fig. 3 und 4 angeführt. Die Kurve der Fig. 3 gibt die Werte i_2/J_1 für Spannungen von 10 bis 80 Volt. In der Nähe von 34 Volt verändert die Kurve ein wenig ihre Neigung; es beginnt also bei dieser Spannung die Antikathode eine neue Strahlenart auszusenden, oder mit anderen Worten: 34 Volt ist die Anregungsgrenze einer Serie. Auf der Kurve Fig. 4 sieht man einen Knick bei 287 Volt — die Anregungsgrenze einer anderen Serie. Es wurde eine Reihe von solchen Kurven mit Kohlenstoff als Antikathode aufgenommen, wobei die graphisch bestimmten Stellen der

Neigungsänderung im Bereiche von 5 bis 6 Volt variierten. Die Mittelwerte für Kohlenstoff sind:

35 Volt und 288 Volt.

Diese beiden Werte können der Größenordnung nach als Anregungsschwellen oder Grenzen der L- und K-Serien des Kohlenstoffs gedeutet werden. Nach derselben Methode wurden für eine Antikathode aus Aluminium als Mittelwerte 40 und 119 Volt erhalten, welche wir als Anregungsgrenzen der M- und L-Serien des Aluminiums auffassen. Ein Vergleich dieser Resultate mit anderen Bestimmungen (vgl. Tabelle 10) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Zahlen von Kurth, Richardson und Holtsmark. Die übrigbleibenden Abweichungen erklären sich aus der bereits erwähnten Ungenauigkeit der Methode, sowie aus dem Umstande, daß die wirklich beschleunigende Spannung aus der angelegten V_1 und der Kontaktdifferenz zwischen Kathode und Antikathode zusammengesetzt ist. Diese zweite, nicht berücksichtigte Größe kann in verschiedenen Versuchsanordnungen verschiedene Beträge erreichen.

b) Wellenlängenmessung. Um die Wellenlängen der von der Antikathode emittierten Spektrallinien zu messen, wurde bei konstanter Röhrenspannung V_1 zwischen den Kugeln E und S ein verzögerndes Feld V_2 angelegt und der Wert i_2/J_1 als Funktion dieses Feldes V_2 bestimmt. Die Stellen der erhaltenen Kurven, an welchen ein plötzlicher Abfall stattfindet, entsprechen einer größeren Anzahl von sekundären Elektronen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit, also hervorgerufen durch irgend eine diskrete Spektrallinie. Die Werte V_2, welche dem Fußpunkte des Abfalls entsprechen, liefern die Maximalgeschwindigkeit dieser sekundären Elektronen, und nach der Gleichung

$$e V_2 = h\nu - p_1 - p_2$$

können wir die Frequenz ν der diese Elektronen hervorrufenden Spektrallinie bestimmen. Eine typische Kurve dieser Art mit Kohlenstoff als Antikathode ist in Fig. 5 dargestellt. Die Röhrenspannung war 500 Volt. Wie man sieht, fällt die Größe i_2/J_1 allmählich ab; dies beweist, daß die Zinkkugel E Sekundärelektronen verschiedener Geschwindigkeiten bis zu 500 Volt aussendet. Die Elektronen sind durch das kontinuierliche Spektrum unserer Antikathode hervorgerufen. Außerdem finden im Verlauf der Kurve vier steilere Abfälle statt. Der erste Abfall, nicht sehr scharf ausgeprägt, liegt bei 30 Volt, wahrscheinlich bedingt durch die ultravioletten Linien des Kohlenstoffs (L-Serie). Weiter kommen zwei scharf ausgeprägte, aber nicht sehr tiefe Stufen bei 106 und 130 Volt, und schließlich eine sehr tiefe

Stufe bei 248 Volt. Diese Stellen wurden bei $V_1 = 500$ Volt einzeln genau ausgemessen. Die Resultate dieser Messungen sind in den Kurven Fig. 6, 7 und 8 angeführt. Der erste Abfall, welcher bei 30 Volt (Fig. 6) aufhört, geht allmählich vor sich, was allem Anschein nach so zu erklären ist, daß er durch eine nicht aufzulösende Liniengruppe hervorgerufen wird. Sowohl die L-Grenze von Kohlenstoff (35 Volt) als auch die Beobachtung von Millikan über das ultraviolette Spektrum des Kohlenstoffs (welches sich bis 360 Å $\sim$ 27 Volt erstreckt) entsprechen der Annahme, daß der Abfall eben durch diese Linien zu erklären ist. Fig. 7 gibt die Stufen bei 106 und 130 Volt, Fig. 8 bei 248 Volt. Diese drei Stufen scheinen einfach zu sein, d. h. sie lassen keine Struktur unterscheiden. Der Größenordnung nach haben wir die Stufen folgendermaßen zu interpretieren. Die größte Stufe bei 248 Volt ist der K-Linie des Kohlenstoffs zuzuschreiben, welche die freien und optischen (N) Elektronen des Zinks auslöst, denn diese Stufe (246) ist ungefähr gleich der Differenz ($K_g - L_g$) der oben angeführten Anregungsgrenzen des Kohlenstoffs. Die Stufe bei 106 Volt ist durch keine Spektrallinie der Antikathode hervorgerufen, weil, wie wir später sehen werden, dieselbe Stufe auch bei einer Aluminiumantikathode auftritt. Daher ist das Erscheinen der Elektronen dieser Geschwindigkeit offenbar durch eine Fluoreszenzlinie bedingt, welche vom Zink E unter der Wirkung der Röntgenstrahlen emittiert wird. Der Größenordnung nach muß das eine der M-Linien des Zinks sein, welche freie und optische Elektronen aus dem Zink selbst hervorruft. Die Stufe bei 130 Volt ist von der Antikathode bedingt und ist wahrscheinlich auf diejenigen Elektronen zurückzuführen, welche von der K-Linie des Kohlenstoffs aus dem M-Niveau des Zinks ausgelöst werden.

Um sich von der Richtigkeit unserer Deutung der erhaltenen Kurve zu überzeugen, muß man Messungen bei verschiedenen Röhrenspannungen V_1 ausführen, wobei das Spektrum der Antikathode, sowohl das kontinuierliche als auch das charakteristische, verschieden entwickelt sind. Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Resultate ist in Fig. 9 gegeben. Kurve I entspricht der Spannung $V_1 = 500$ Volt, Kurve II $V_1 = 410$ Volt, Kurve III $V_1 = 315$ Volt und Kurve IV $V_1 = 270$ Volt. In Kurve II sehen wir, daß die Stufen bei 248 und 130 Volt merklich erniedrigt sind, während die Stufe 106 Volt fast unverändert geblieben ist. In der folgenden Kurve sieht man das noch deutlicher; die Stufe 130 Volt fehlt fast vollständig, und die Stufe 248 Volt ist vier- bis fünfmal kleiner als früher. Auf Kurve IV schließlich sind die beiden letzten Stufen ganz verschwunden, während die

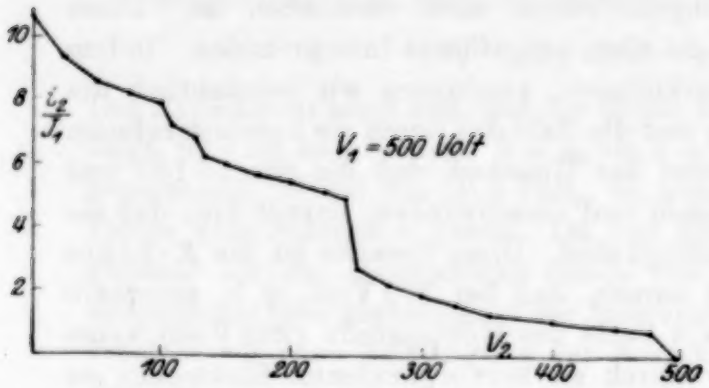


Fig. 5.

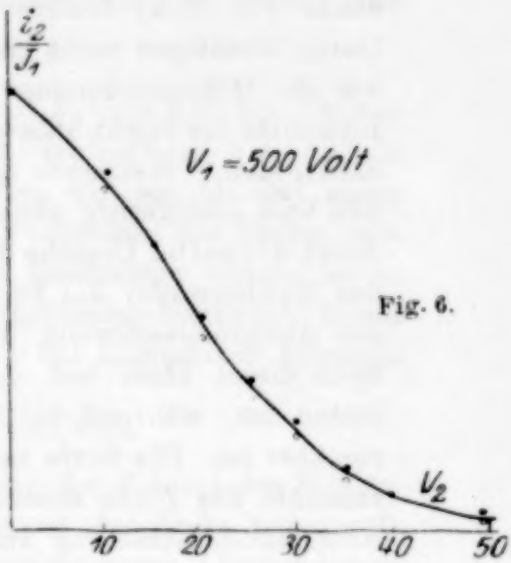


Fig. 6.

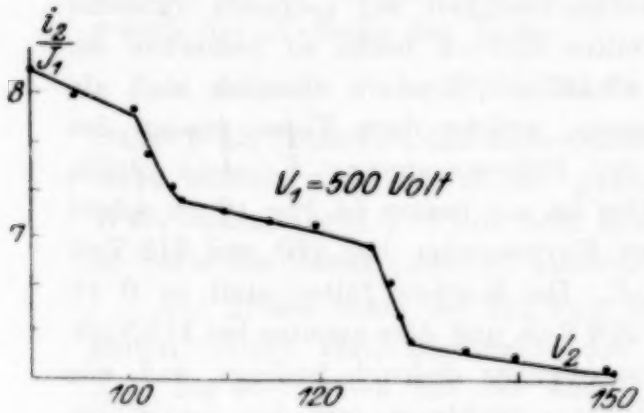


Fig. 7.

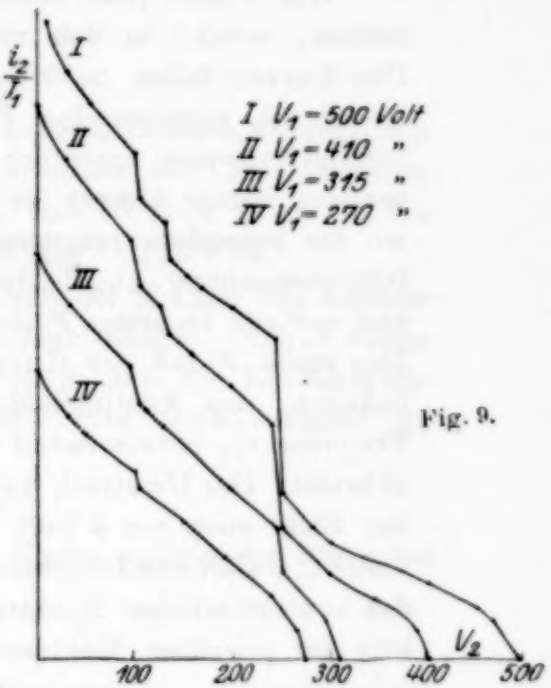


Fig. 9.

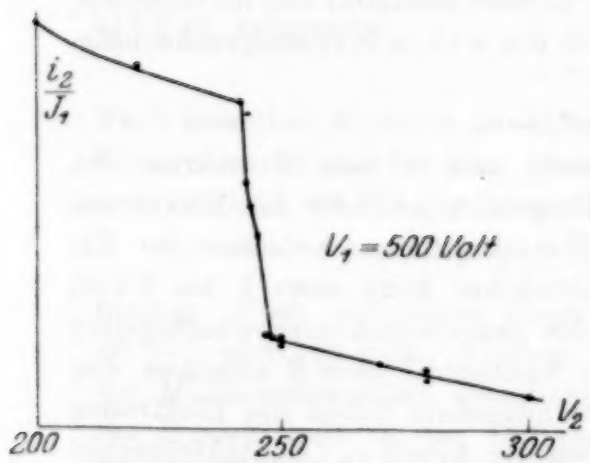


Fig. 8.

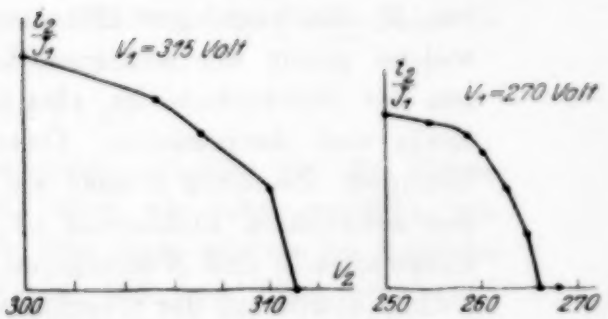


Fig. 10.

Stufe 106 Volt, freilich abgeschwächt, noch verblieben ist. Diese Daten bestätigen recht gut die oben ausgeführte Interpretation. Indem wir die Röhrenspannung verkleinern, verringern wir beträchtlich die Intensität der Spektrallinien und die Zahl der durch sie hervorgerufenen Elektronen. Weiterhin deutet der Umstand, daß die Stufen 130 und 248 Volt gleichzeitig abnehmen und verschwinden, darauf hin, daß sie durch dieselbe Ursache bedingt sind. Diese Ursache ist die K-Linie des Kohlenstoffs; das folgt daraus, daß bei 270 Volt, d. h. unterhalb der Anregungsschwelle, die K-Serie des Kohlenstoffs (288 Volt) keine Spur dieser Linie und der durch sie hervorgerufenen Elektronen zu finden ist, während bei 315 Volt die Stufe bei 248 Volt schon bemerkbar ist. Die Stufe bei 106 Volt bleibt, weil sie mit der M-Fluoreszenzlinie des Zinks zusammenhängt, zu deren Emission die Härte der Antikathodenstrahlung auch bei 270 Volt hinreicht.

Wir wollen jetzt unsere Aufmerksamkeit auf folgende Tatsache richten, welche in den mitgeteilten Kurven leicht zu bemerken ist. Die Kurven fallen zu 0 nicht allmählich, sondern ziemlich steil ab, wobei die verzögernden Potentiale, welche dem Verschwinden des Sekundärstromes entsprechen, der Röhrenspannung V_1 nicht gleich, sondern immer kleiner sind. Das ist am besten in Fig. 10 zu sehen, wo die besonders ausgemessenen Kurvenenden bei 270 und 315 Volt Röhrenspannung abgebildet sind. Die Kurven fallen steil zu 0 ab und endigen im ersten Falle bei 266 Volt und dem zweiten bei 311 Volt. Der steile Abfall der Kurven ist offenbar dadurch bedingt, daß, wie bekannt, das kontinuierliche Röntgenspektrum mit der maximalen Frequenz ν_1, entsprechend der angelegten Röhrenspannung, plötzlich abbricht. Der Umstand, daß die gemessene Maximalgeschwindigkeit V_2 der Elektronen um 4 Volt kleiner als die Röhrenspannung V_1 herauskommt, erklärt sich folgendermaßen: Erstens bestimmt sich die Grenze ν_1 des kontinuierlichen Spektrums durch die wahre Maximalgeschwindigkeit der primären Elektronen, also

$$h\nu_1 = eV_1 + \alpha,$$

wo V_1 die angelegte Röhrenspannung und α eine Korrektion ist, welche gleich der mittleren Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen aus der Glühkathode ist, plus der Kontaktdifferenz zwischen der Kathode und Antikathode. Diese Korrektion kann etwa 1 bis 2 Volt betragen. Zweitens müssen wir an den gemessenen Geschwindigkeiten der sekundären Elektronen eV_2 die Kontaktdifferenz β zwischen den Elektroden E und S anbringen, und außerdem haben die Elektronen beim Austritt aus der Oberfläche noch die Arbeit p_2 (Kontaktpotential des Zinks) zu verrichten. Es ist also $h\nu_1 = eV_2 + \beta + p_2$.

Subtrahiert man diese Gleichungen voneinander, so erhält man

$$eV_1 - eV_2 = \beta + p_2 - \alpha.$$

Das Experiment zeigt nun, daß die Größe $V_1 - V_2 = 4$ Volt ist. Daraus folgt, in Volt ausgedrückt, $\beta + p_2 = 4 + \alpha$. Korrigieren wir nun alle gemessenen Werte um + 4 Volt, so erhalten wir sie bis auf einen Fehler vom Betrage α genau. Da nun die Fußpunkte der Stufen sich genauer als die mutmaßliche Größe von α bestimmen lassen, so ist dadurch der Genauigkeitsgrad der Messungsergebnisse bestimmt. Somit erhalten wir nach Anbringung der Korrektur für Kohlenstoff folgende Zahlen:

110 Volt 134 Volt 252 Volt.

Da die Stufe bei 134 Volt durch die Strahlung der K-Linie des Kohlenstoffs, welche Elektronen aus dem M-Niveau des Zinks hervorruft, bedingt ist, so erhalten wir für die Absorptionsgrenze (Abtrennungsarbeit) der M-Serie des Zinks

$$252 - 134 = 118 \text{ Volt}.$$

Dabei ist zu bemerken, daß diese Differenz die unbestimmte Korrektion α nicht enthält und also relativ genauer ermittelt ist. Der erhaltene Wert stimmt sehr gut mit dem Resultat von Horton (l. c.) für die M-Serie des Zinks überein; letzterer fand $M_g = 119$ Volt.

Die größte Stufe bei 252 Volt entspricht der K-Linie des Kohlenstoffs, welche freie Elektronen aus dem Zink auslöst. Da in dieser Zahl die Korrektion für die Austrittsarbeit p_2 und die Kontaktdifferenz β schon berücksichtigt ist, so erhält man ohne weiteres die Wellenlänge dieser Linie

$$\lambda = 48{,}9 \text{ Å}.$$

Ebenso erhält man für die M-Linie des Zinks, welche die Stufe bei 110 Volt verursacht,

$$\lambda = 112 \text{ Å}.$$

Nach derselben Methode der Geschwindigkeitsmessung der sekundären Elektronen wurden für eine Aluminiumantikathode die Stufenwerte 78 und 107 Volt erhalten, während die Differenz

$$\beta' + p_2' - \alpha' = 2 \text{ Volt}$$

betrug. Nach Anbringen dieser Korrektion erhalten wir die Werte 80 Volt und 109 Volt. Letztere Stufe rührt, wie schon erwähnt, von der M-Fluoreszenzlinie des Zinks her; ihre Lage stimmt im Bereiche der Unsicherheit in der Differenz $\alpha - \alpha'$ mit dem oben erhaltenen Werte 110 Volt überein. Die Stufe bei 80 Volt schreiben wir hingegen

der L-Linie des Aluminiums zu, und zwar auf Grund der oben bestimmten Absorptionsgrenzen der M- und L-Serie des Aluminiums. Sowohl für die L-Linie des Aluminiums als auch für die K-Linie des Kohlenstoffs bewährt sich gut das Kombinationsprinzip; für Kohlenstoff (vgl. oben) ist

$$K_g - L_g = 288 - 35 = 253 \text{ Volt},$$

was mit dem aus der Geschwindigkeitsmessung erhaltenen Werte 252 Volt sehr nahe übereinstimmt. Für Aluminium haben wir:

$$L_g - M_g = 119 - 40 = 79 \text{ Volt},$$

während die Geschwindigkeitsmessung 80 Volt liefert.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Nach der Methode der Messung des gesamten Sekundärstromes wurden die Anregungsgrenzen für Kohlenstoff und Aluminium ermittelt.

2. Für die Messung der Geschwindigkeiten der Sekundärelektronen wurde die Methode des verzögernden Feldes in einem sphärischen Kondensator diskutiert und in der experimentellen Anordnung verwertet.

3. Die Anwendung dieser Methode ermöglichte die Bestimmung der Geschwindigkeiten der Elektronen, welche durch das Röntgenspektrum des Kohlenstoffs und Aluminiums bei verschiedenen Röhrenspannungen hervorgerufen werden. Die Diskussion der Messungsergebnisse ermöglichte die Bestimmung der Wellenlängen der Kohlenstoff-, Aluminium- und Zinklinien sowie der Anregungsgrenze der M-Serie von Zink. Die erhaltenen Resultate in Volt sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Element	K	L	M
Absorptionsgrenzen	C	288	35	—
	Al	—	119	40
	Zn	—	—	118
Spektrallinien	C	252	< 30	—
	Al	—	80	—
	Zn	—	—	110

In Ångströmeinheiten umgerechnet sind die erhaltenen Wellenlängen

$$K_C = 48{,}9 \text{ Å}, \quad L_{Al} = 154 \text{ Å}, \quad M_{Zn} = 112 \text{ Å}.$$

4. Es wurde festgestellt, daß die Maximalgeschwindigkeit der Sekundärelektronen der angelegten Röhrenspannung nicht entspricht, was zur Einführung einer Korrektion an den unmittelbar erhaltenen Werten verwendet wurde.

Obgleich die Genauigkeit der angewandten Methode nicht mehr als 0,5 bis 1 Proz. beträgt, gelang es doch mit ihrer Hilfe zum ersten Male, eine unmittelbare Wellenlängenbestimmung im noch nicht untersuchten Spektralbezirk von 12 bis 136 Å auszuführen und Wellenlängen vom Betrage 48,9 Å, 112 Å und 154 Å festzustellen.

Petrograd, Physik.-Techn. Röntgeninstitut, Januar 1924.

Beiträge zur Kenntnis des lichtelektrischen Effektes.

Von **R. Dümpelmann** und **W. Hein** in Münster i. W.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1924.)

§ 1. Einleitung. Die vorliegende Untersuchung knüpft an mehrere aus dem hiesigen Institut hervorgegangene Arbeiten an. Wie H. Eichler[1]) fand, nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit (l. E.) bei Fe-, Pt-, Pd- und Au-Blechen stark zu, wenn man auf der Hinterseite derselben H oder O entwickelt, und fällt wieder sehr rasch ab, wenn die Gasentwicklung unterbrochen wird. Dieses Ergebnis wurde von M. Ernst[2]) weiter untersucht; sie konnte die Resultate von Frl. H. Eichler im wesentlichen bestätigen. Außerdem fand sie einen Einfluß des Lichtes auf die Ermüdung. Nach vorangegangener elektrolytischer Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff trat wie bei H. Eichler nach Unterbrechung der Elektrolyse zunächst ein jäher Abfall der zuvor stark gesteigerten Empfindlichkeit ein. Es zeigte sich dann aber weiter eine oft beträchtliche Wiederzunahme der Empfindlichkeit, wenn für einige Zeit verdunkelt wurde. Gegen diese Versuche lassen sich einige Einwände erheben; die Oberflächen der Bleche waren nicht scharf definiert, denn es wurde stets mit der Entwicklung der Gase begonnen, nachdem die l. E. konstant geworden, d. h. das Blech stark ermüdet war. Es bleibt daher die Frage offen, ob nicht die Zunahme der l. E. bei der Beladung mit Gasen auf die Aufhebung der Ermüdung zurückzuführen ist; indem die hindurchdiffundierenden Gase im letzteren Falle die die Ermüdung bewirkende Schicht zerstören, könnte die so bloßgelegte reine Schicht die gesteigerte Empfindlichkeit hervorrufen. Die nachfolgende Untersuchung wurde ausgeführt, erstens, um diesen Punkt aufzuklären. Im Anschluß daran wurde zweitens untersucht, ob die von Shenstone gefundene Erscheinung über die Veränderung der l. E. infolge eines durch das bestrahlte Blech fließenden Stromes in Wirklichkeit existiert, und drittens, ob der von Frl. Ernst gefundene Effekt, Ermüdung infolge von Belichtung, reell ist.

§ 2. Versuchsanordnung. Fig. 1 zeigt einen Durchschnitt durch die benutzte Photozelle. Sie bestand aus Messing und war geerdet. Durch die Quarzplatte Q, die durch eine Irisblende zum Teil

---

[1]) Helene Eichler, Diss. Münster 1916, ZS. f. wiss. Phot. **16**, 10 u. 60, 1917.
[2]) Maria Ernst, Diss. Münster 1917, ZS. f. wiss. Phot. **35**, 68, 1918.

abgeblendet werden konnte, fiel das ultraviolette Licht einer mit konstanter Spannung brennenden Quarz-Quecksilberlampe auf das zu untersuchende Blech *M*, das auf den Boden eines eisernen, etwa 10 cm langen und 12 mm weiten Mannesmannrohres M_a luftdicht aufgelötet war. Dieses Rohr wurde durch ein Glasrohr *G* und einen Ring *H* aus Ebonit unter Verwendung von weißem Siegellack gegen die Zellwand isoliert und luftdicht in die Zelle eingekittet. In das eiserne Rohr wurde ein etwas engeres Glasrohr *RR*, das einen Abfluß besaß, geschoben und am oberen Rande des Eisenzylinders durch Siegellack luftdicht abgeschlossen. Durch dieses Glasgefäß, dessen Boden das Blech *M* bildete, wurde während der Elektrolyse der Elektrolyt NaOH geleitet. Dabei verhütete die abgeschlossene Luft zwischen Eisenzylinder und Glasrohr, daß der Elektrolyt in diesen Zwischenraum emporstieg und die Elektrolyse auch zwischen einem Teil des Metallrohres und der Anode *A*, einem Eisendraht, stattfand. Das die NaOH enthaltende Gefäß sowie die sie auffangende Flasche waren auf paraffinierten Glasplatten isoliert aufgestellt. In einem seitlichen Rohre der Zelle befand sich zwischen zwei Führungsstangen *BB* ein eisernes Rohr *E*, das an einer stählernen Feder eine Schneide *S* aus gehärtetem Stahl trug und durch einen Elektromagneten leicht hin und her bewegt werden konnte, so daß die Schneide schabende Bewegungen auf dem Bleche *M* ausführte. Während der Belichtung befand sich dieser Schaber weit zurückgezogen im hinteren Teile des Rohres, so daß er von dem Lichte nicht getroffen werden konnte. Dem Bleche *M* gegenüber befand sich in einer Entfernung von etwa $2^1/_2$ cm, gegen die Zelle durch Glasrohr, Ebonit und Siegellack vorzüglich isoliert, der Elektronenfänger *F*, der aus blank geschmirgeltem Eisendraht bestand und, um eine größere Auffangefläche zu bieten, an seinem inneren Ende zu einer Spirale gebogen war. Sein anderes Ende war durch Kupferdrähte, die in geerdeten Bergmannrohren paraffin-isoliert eingebettet lagen, mit einem Erdschlüssel und von hier aus mit einem Quadranten-

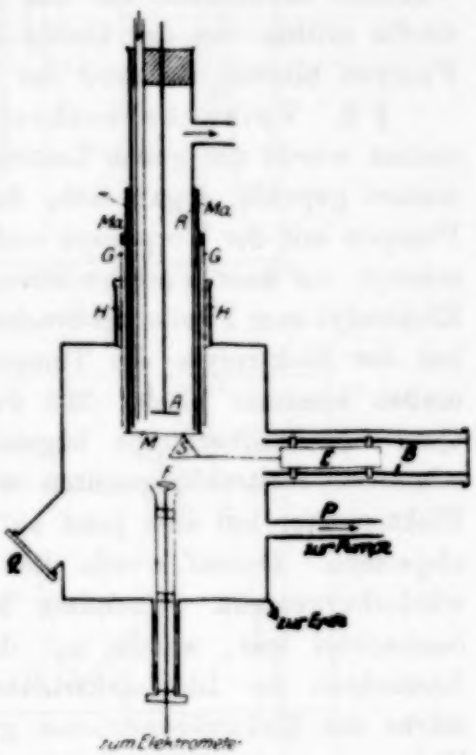


Fig. 1.

elektrometer von Dolezalek verbunden. Dieses besaß eine Empfindlichkeit von rund 1000 Skalenteilen pro 1 Volt bei 40 Volt Nadelspannung. Der Erdschlüssel und ein Schieber, der eine kleine Öffnung im Schutzkasten der Quarzlampe verschloß, konnten von dem Beobachtungsplatze aus aufgehoben und gesenkt werden. Ein zweites an die Zelle angesetztes Rohr *P* führte zu einer Gaede-Molekularpumpe, die zwecks Herstellung eines guten Vorvakuums mit einer Gaede-Ölluftpumpe verbunden war. Ein Kriterium für die Größe des Vakuums waren die Entladungen eines Induktoriums durch eine Glasröhre, die mit dem System in Verbindung stand. Es wurde stets bei einem Vakuum beobachtet, für das die grüne Fluoreszenz verschwand. Es dürfte mithin von der Größe 10^{-6} mm Hg-Druck gewesen sein. Die Pumpen blieben während der Beobachtungsreihen dauernd in Betrieb.

§ 3. Versuchsbeschreibung. Vor Beginn eines jeden Versuches wurde die ganze Leitung und die Empfindlichkeit des Elektrometers geprüft; ergab sich, daß alles fehlerfrei war, so wurde durch Pumpen mit der Vorpumpe und der Molekularpumpe ein gutes Vakuum erzeugt bis zum Verschwinden der Fluoreszenz. Darauf wurde der Elektrolyt zum Fließen gebracht, damit während des Stromdurchganges bei der Elektrolyse die Temperatur des bestrahlten Bleches einigermaßen konstant blieb. Mit dem Bestrahlen des Bleches durch eine Quarz-Quecksilberlampe begann der eigentliche Versuch. Nach bestimmten Bestrahlungszeiten wurde die Erdleitung aufgehoben, das Elektrometer lud sich jetzt auf und nach 30 und 60 Sekunden wurde abgelesen. Darauf wurde die Erdleitung bis zur nächsten Ablesung wiederhergestellt. Nachdem bis zur Ermüdung der Lichtelektrizität beobachtet war, wurde mit der Gasentwicklung begonnen und das Anwachsen der Lichtelektrizität beobachtet und zugleich die Stromstärke des Elektrolysestromes gemessen. Von Zeit zu Zeit wurde das Vakuum und das Potential des Bleches wieder geprüft. Beim Schaben wurde der Magnetstrom eingeschaltet und durch Hin- und Herschieben des Magnets der Schaber bewegt, damit er die Metallfläche reinigte. Dann wurde er weit zurückgezogen und hiernach sofort beobachtet.

§ 4. Messungen. Von den vielen Messungen, die wir auf diese Weise angestellt haben, teilen wir nur zwei Kurven mit, die eine mit H- und die andere mit O-Entwicklung. Wir bemerken, daß sämtliche Reihen qualitativ analoge Ergebnisse lieferten. In der Figur sind die Abszissen die Zeiten in Minuten, die Ordinaten die Elektrometerausschläge; die Anfangsausschläge sind willkürlich gleich Null gesetzt. Ein ⋇ bedeutet, daß geschabt wurde; während des ausgezogenen Teiles der Kurven war die Elektrolyse unterbrochen; bei *E* wurde

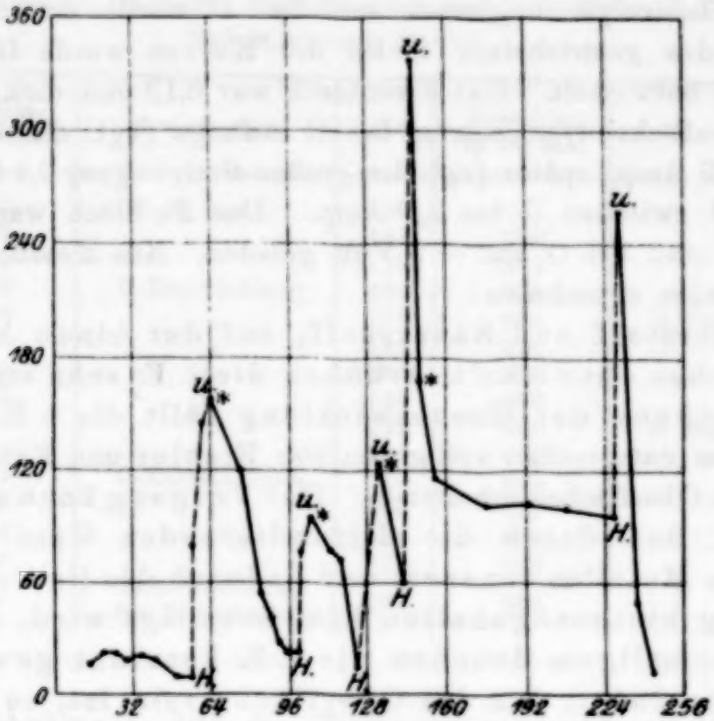

360
300
240
180
120
60
0
32
64
96
128
160
192
224
256
u.
H.
*

Fig. 2.

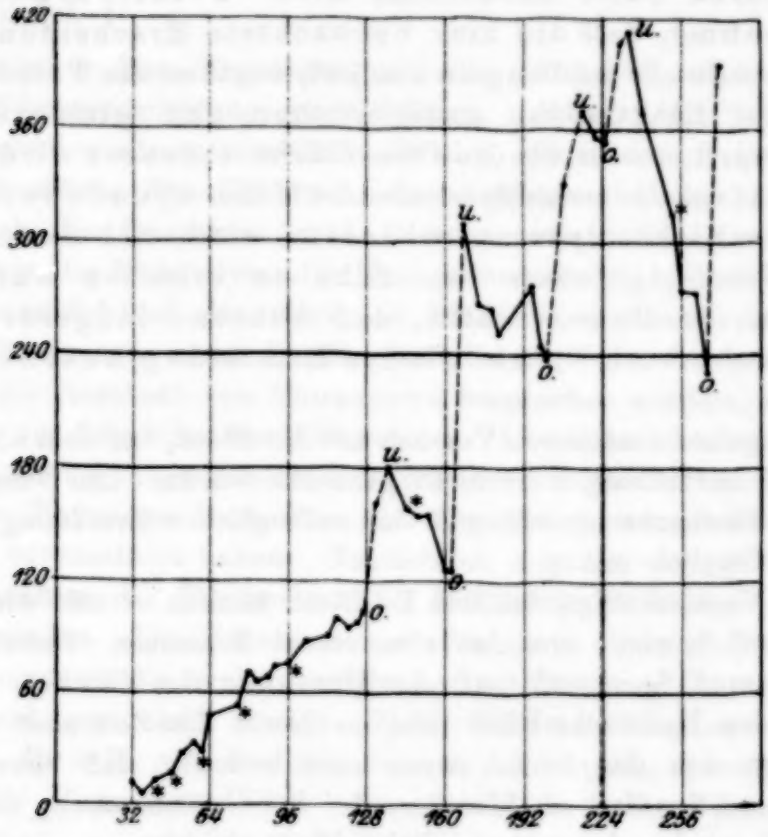

420
360
300
240
180
120
60
0
32
64
96
128
160
192
224
256
u.
o.
*

Fig. 3.

mit der Elektrolyse begonnen und bei *U* wurde sie unterbrochen. Während des gestrichelten Teiles der Kurven wurde H bzw. O an dem Blech entwickelt. Das Eisenblech war 0,12 mm dick; die Stromstärke der Elektrolyse betrug bei H anfangs (vgl. die kleinen Steigungen) 1,9 Amp., später (vgl. die großen Steigungen) 2,1 bis 2,2 Amp. und bei O zwischen 2 bis 2,5 Amp. Das Fe-Blech war bei H auf — 40 Volt und bei O auf — 2 Volt geladen. Aus diesen Kurven läßt sich folgendes entnehmen:

Wasserstoff und Sauerstoff, auf der einen Seite eines Eisenbleches entwickelt, erhöhen die l. E. sehr stark. Nach Unterbrechung der Gasentwicklung fällt die l. E. rasch ab. Die Kurven entsprechen völlig den von Eichler und Ernst bei nicht geschabten Oberflächen erhaltenen. Der Vorgang kann nicht darin bestehen, daß durch die diffundierenden Gase die Oberfläche des Metalles erneuert und dadurch die lichtelektrische Ermüdung hintenangehalten bzw. beseitigt wird, denn wenn nach mehrmaligem Schaben die l. E. konstant geworden ist, ein Beweis dafür, daß die Oberfläche rein ist, so tritt auch jetzt eine starke Zunahme der l. E. auf, wenn H oder O auf der anderen Seite entwickelt wird. Ferner spricht gegen die Annahme, daß die hier beobachtete Erscheinung irgend etwas mit der Ermüdung zu tun hat, erstens die Tatsache, daß, wenn die Elektrolyse unterbrochen und gleichzeitig geschabt wird, wodurch die Oberfläche erneuert wird, die l. E. abnimmt (vgl. die ersten Spitzen bei der H-Kurve) und zweitens, daß, wenn die Elektrolyse unterbrochen wird, sich der ursprüngliche Wert, der nach dem Schaben erhalten war, wieder einstellt, ein Beweis dafür, daß während längerer Zeit die Oberfläche sich nicht infolge Ermüdung wesentlich verändert.

Wir geben auch einen Versuch mit Pd-Blech, bei dem abwechselnd H und O entwickelt, aber nicht geschabt wurde. Die Vorgeschichte, d. h. die Beobachtung während der anfänglichen Ermüdung teilen wir nicht ausführlich mit.

Der Versuch zeigt, daß sich Pd-Blech ähnlich verhält wie Fe-Blech. Wasserstoff bewirkt zunächst eine starke Zunahme. Entwickelt man gleich darauf Sauerstoff auf der Unterseite des Bleches, so nimmt anfangs der Hallwachs-Effekt ab, im Laufe der Zeit aber wieder zu. Es erklärt sich das leicht, wenn man bedenkt, daß Sauerstoff viel langsamer diffundiert als Wasserstoff. Bei Unterbrechung der Elektrolyse wird wieder der ursprüngliche Wert erreicht.

Tabelle 1. Pd-Blech; 0,10 mm stark, auf — 40 Volt geladen. Nadelspannung 40 Volt.

Zeit	Ausschlag in 30 Sek.	Bemerkungen	Zeit	Ausschlag in 30 Sek.	Bemerkungen
60	188		120	231	
64	188		124	228	
68	189		128	204	
72	189	H-Entwicklung	182	200	
76	210	"	136	200	H-Entwicklung
80	222	"	140	330	"
84	238	"	144	422	"
88	252	"	148	490	"
92	318	"	152	540	O-Entwicklung
96	330	"	156	440	"
100	370	O-Entwicklung	160	449	"
104	230	"	164	460	"
108	232	"	168	470	"
112	244	"	172	490	"
116	279	Unterbrechung der Elektrolyse	176	504	"

§ 5. Nachweis, daß die Temperaturerhöhung nicht die Ursache der Zunahme des Hallwachs-Effektes bei unseren Versuchen ist.

Man könnte diese Ergebnisse auf die infolge des Stromes auftretende Wärmeentwicklung zurückführen. Wenn die Temperatur zunimmt, könnten adsorbierte Gase, die sich sofort nach dem Schaben auf der Oberfläche des Bleches niedergeschlagen haben, entweichen und dadurch die Zunahme der l. E. hervorrufen; denn wenn auch durch Fließen des Elektrolyten die Temperatur niedrig gehalten wurde, so trat namentlich bei den stärkeren Elektrolysenströmen eine Temperaturerhöhung auf. Auf die diesbezüglichen Versuche werden wir in § 6, wo die Resultate von Shenstone besprochen werden, eingehen. Hier möge nur folgendes bemerkt werden. Der lichtelektrische Effekt ist bekanntlich bei reinen Oberflächen von der Temperatur unabhängig. Bei unseren Versuchen liegt aber die Möglichkeit vor, daß Gase die Oberfläche verunreinigt haben. Tatsächlich ergaben unsere Versuche, daß bei Zunahme der Temperatur der Hallwachs-Effekt um ein paar Prozente zunahm. Die Zunahme war aber von einer ganz anderen Größenordnung als die, welche erhalten wurde, wenn gleichzeitig Gase an dem Blech entwickelt wurden. Nach Unterbrechung der Elektrolyse nimmt die l. E., wie aus den Kurven hervorgeht, sprunghaft ab, während die Temperatur sich nur allmählich ändern kann. Wir schließen also:

Temperaturänderungen sind nicht die Ursache, welche die Zu- bzw. Abnahme des lichtelektrischen Effektes bewirkt, wenn das Blech elektrolytisch mit Gasen belegt bzw. die Elektrolyse unterbrochen wird. Dies Ergebnis wird durch spätere Versuche mit Cu-Blechen noch erhärtet werden.

§ 6. Nachweis, daß der das Eisenblech durchfließende elektrische Strom an sich keine Wirkung auf den vorliegenden Effekt ausübt.

Es besteht aber noch eine zweite Möglichkeit, nämlich die, daß der Strom an sich unabhängig von seiner Wärmewirkung einen Einfluß auf die l. E. des Metalles ausübt. Allen G. Shenstone[1]) kommt in einer vor einigen Monaten erschienenen Arbeit zu dem Ergebnis, daß ein elektrischer Strom die l. E. eines Metalles direkt beeinflussen kann, unabhängig von seiner Heizwirkung. Er machte seine Versuche zunächst an einer Wismutplatte und fand, daß die l. E. durch die Wirkung eines durch die Platte hindurchgeschickten Stromes beträchtlich erhöht wurde. Für dünne Cu-Platten fand er bei Verwendung schwacher Ströme eine geringe Erhöhung, bei Verwendung intensiverer Ströme aber eine deutliche Abnahme der l. E. Wurden dagegen Cu-Schichten, die er durch Verdampfen im Vakuum auf Glas niederschlagen ließ, durch eine Wasserkühlung gegen Erwärmung durch den „Plattenstrom" geschützt, so wurde mit wachsender Plattenstromstärke die l. E. immer größer. Goldschichten verhielten sich ähnlich wie Kupfer, solche aus Nickel und Silber ähnlich wie Wismut. Shenstone ist der Ansicht, daß der Durchgang eines elektrischen Stromes durch andere Wirkungen als bloße Erwärmung die l. E. eines Metalles ändern muß; daß es sich dabei wesentlich um eine Veränderung der Gasbeladung handeln soll, kommt ihm wenig wahrscheinlich vor. Die Versuche wurden von Shenstone so angestellt, daß er während der Beobachtung des lichtelektrischen Effektes den elektrischen Strom, welcher durch das unbelichtete Blech floß, unterbrach, um eine magnetische Wirkung des Stromes auf die Elektronen auszuschalten. Da es möglich schien, daß diese Erscheinungen auch von Einfluß bei unseren obigen Versuchen waren, so haben wir sie genauer untersucht.

Zunächst wurde eine Einrichtung getroffen, die es uns ermöglichte, einen elektrischen Strom durch das zu untersuchende Blech zu schicken. Das Mannesmannrohr (siehe Fig. 1) wurde durch ein etwa 20 cm langes und 1 cm weites Glasrohr *G* ersetzt (Fig. 4). Dieses Rohr wurde durch einen Gummistopfen *St*, der mit weißem Siegellack abgedichtet

[1]) Allen G. Shenstone, Phil. Mag. (6) **45**, 918, 1923.

wurde, geschlossen. Zwei dicke Cu-Drähte führten durch den Stopfen in das Rohr hinein. An ihre Enden war ein dünner Manganindraht gelötet, der um eine etwa $^1/_2$ mm dicke Glimmerplatte gewickelt wurde. Zwischen dieser Heizspirale M_a und dem Bleche M befand sich außerdem noch eine das Glasrohr genau ausfüllende Glimmerplatte Gl von derselben Dicke. Wurde durch diese Heizspirale der elektrische Strom geschickt, so erwärmte sich das von ihm durch den Glimmer getrennte belichtete Blech; man konnte so den Einfluß der Erwärmung allein untersuchen. Das zu belichtende Blech M war an die beiden äußeren Zuleitungsdrähte (Za) gelötet und wurde außerdem noch durch vier dünne Cu-Drähte, deren Enden mit Siegellack an der äußeren Wand der Glasröhre festgekittet waren, fest gegen den unteren Rand der Glasröhre gezogen. Schickte man wie bei Shenstone durch Za den Strom, so erhielt man den Einfluß der Erwärmung plus den des Stromes. Zog man von diesen so gefundenen Werten die bei den obigen Versuchen für die Erwärmung allein gefundenen ab, so erhielt man den Einfluß des Stromes allein. Um die Temperatur des belichteten und erwärmten Bleches zu bestimmen, war neben Za — aber von ihnen isoliert — ein Thermoelement aus Eisen-Konstantan befestigt. Die eine Lötstelle des Thermoelementes wurde so gebogen, daß sie dem Metallbleche M auf einem überstehenden Randstück stramm anlag. Das ganze wurde sodann mit weißem Siegellack in die Zelle eingekittet. Die andere Lötstelle des Thermoelementes befand sich in einem Ölbade, das durch Watte wärmeisoliert auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Die Thermoströme wurden an einem Galvanometer von Hartmann und Braun mit Fernrohr und Skale gemessen. Drei Skalenteile Ausschlag entsprachen einer Temperaturerhöhung $\Delta t = 1^\circ$ C. Galvanometer sowohl als auch der Stöpselrheostat, von dem abgezweigt wurde, waren sorgfältig auf dicken paraffinierten Glasplatten aufgestellt. In ebenderselben Weise war auch die Batterie, die den konstanten Elektrolyse-, Heiz- und Plattenstrom lieferte, gegen Erdschluß gesichert. Mit einem der äußeren Zuleitungsdrähte war außerdem noch der negative Pol einer kleinen Akkumulatorenbatterie verbunden, deren positiver Pol zur Erde abgeleitet war und so dem Bleche eine negative Aufladung erteilte. — Wenn das Blech gekühlt

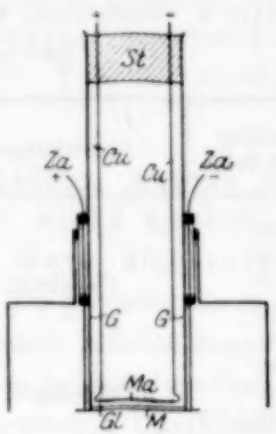


Fig. 4.

Fig. 5.

werden sollte, um die Stromwärme zu eliminieren, so wurde die Heizvorrichtung herausgenommen und statt ihrer ein Glasgefäß, wie es in Fig. 5 skizziert ist, in die Glasröhre geschoben und mit Siegellack abgedichtet. Dieses Glasgefäß besaß einen ebenen Boden, so daß das Blech *M* diesem dicht anlag. Durch dieses Gefäß zirkulierte langsam Leitungswasser, das zuvor ein langes Bleirohr durchfloß, das in Eiswasser vorgekühlt wurde. So wurde erreicht, daß die Temperatur des Bleches bei Stromdurchgang nur um ein geringes erhöht wurde.

Das Blech *M* wurde belichtet und zwischendurch mehrere Male im Vakuum geschabt, bis die lichtelektrische Emission einigermaßen konstante Werte ergab. Sodann wurde ein Strom — den wir nach Shenstone mit „Plattenstrom" bezeichnen — hindurchgesandt und wie bei Shenstone nach Unterbrechung desselben die Änderung der l. E. und die Temperaturänderung des Bleches beobachtet. Eine Tabelle wird genügen, um die Verhältnisse klarzulegen.

Tabelle 2. Eisenblech; 0,045 mm stark, auf — 6 Volt geladen. Nadelspannung 10 Volt.

Zeit	Ausschlag in 60 Sek.	Bemerkungen	Zeit	Ausschlag in 60 Sek.	Bemerkungen
30	120		134	192	
34	116		138	195	Geschabt
38	117	Geschabt	142	204	
42	120		146	207	
46	131		150	214	
50	140		154	209	
54	139	Geschabt	158	209	Plattenstrom
58	152		162	235	$2^1/_2$ Amp. $\Delta t = 16^0$
62	162		166	246	„
66	162		170	248	„
70	169		174	235	Unterbrechung
74	170	Geschabt	178	233	Geschabt
78	175		182	232	
82	185		186	234	Plattenstrom
86	192		190	268	$2^1/_2$ Amp. $\Delta t = 16^0$
90	189		194	266	„
94	190		198	246	Unterbrechung
98	195		202	237	Geschabt
102	191		206	229	
106	190	Plattenstrom	210	224	Plattenstrom
110	199	2 Amp. $\Delta t = 9^0$	214	253	$2^1/_2$ Amp. $\Delta t = 16^0$
114	207	„	218	261	„
118	195	„	222	257	Unterbrechung
122	199	„	226	234	
126	205	„	230	225	
130	201	Unterbrechung des Stromes	234	220	

Es fand sich also eine Zunahme der Empfindlichkeit in jedem Falle, die im Mittel etwa 11 Proz. betrug. Dabei erhöhte sich die Temperatur des Bleches um etwa 9 bis 16° C.

Um die Erwärmung, die das Blech erfuhr, nach Möglichkeit gänzlich zu eliminieren, entfernten wir die Heizeinrichtung (Fig. 4), bauten dafür das Glasgefäß mit ebenem Boden (Fig. 5) ein und leiteten das vorgekühlte Leitungswasser in den Apparat ein. Jetzt erhöhte sich die Temperatur des Bleches nur um etwa $1—1^1/_2{}^0$C bei Stromdurchgang, und es trat nur eine geringe Erhöhung des Effekts um rund 1 Proz. ein.

Aus diesen Versuchen ziehen wir den Schluß, daß bei Eisenblech der durchgehende Strom wohl durch seine Wärmewirkung, nicht aber an sich irgendwelche Einwirkungen auf die lichtelektrische Emission ausübt, und daß daher die starke Zunahme der l. E. bei elektrolytischer Entwicklung von H und O vor allem durch die Änderung des Gasgehaltes des Eisenbleches hervorgerufen wird. Wir schließen weiter, daß der von Shenstone gefundene Effekt nicht existiert, sondern nur durch Temperaturänderungen vorgetäuscht war (vgl. auch § 7).

§ 7. Nachweis, daß bei Metallen, welche Gase nicht lösen, der Hallwachs-Effekt sich nicht ändert, wenn auf der anderen Seite des Bleches Gase elektrolytisch entwickelt werden. Daß es tatsächlich die gelösten Gase sind, welche die enorme Steigerung des lichtelektrischen Effekts hervorrufen, geht aus den folgenden Versuchen mit Cu, das bekanntlich Gase in nennenswerter Menge nicht zu lösen vermag, hervor. Das Eisenblech wurde durch dünnes Cu-Blech von 0,05 mm Stärke ersetzt; sonst war der Versuch wie in § 2 und § 3 beschrieben. Die Stromstärke wurde in den Versuchen auf 3 Amp. gesteigert. Um die starke Erwärmung des Elektrolyten zu beseitigen, wurde derselbe gut abgekühlt und sehr schnell durch das Elektrolytgefäß geleitet. Nachdem geschabt war, betrug der Ausschlag 155 Skt. und blieb während 30 Minuten ganz konstant; als nun H_2 mit 3 Amp. entwickelt wurde, stieg der Ausschlag nach 4 Minuten um 2, nach weiteren 8 Minuten um 8 Skt. und blieb unverändert, als die Elektrolyse unterbrochen wurde, ein Beweis, daß diese minimen Änderungen sekundärer Natur waren. Aus den Versuchen ergibt sich somit: Bei Cu, das nur wenig Gas absorbiert, ist die Zunahme der l. E., wenn man auf der nicht belichteten Seite Gase entwickelt, sehr klein (bzw. = 0).

Im Anschluß daran haben wir auch mit Cu eine Anzahl von Versuchen gemacht, um zu prüfen, ob der Shenstone-Effekt reell ist. Mit diesem Metall hat man den Vorteil, daß man wegen der Nichtlöslichkeit der Gase frei von den Wirkungen dieser letzteren ist. Es ergab sich für einen Plattenstrom von $2^1/_2$ Amp. bei einer Temperaturzunahme von 15°C eine Steigerung der l. E. um 2,15 Proz., für einen gleich starken Heizstrom, der das Blech um 18°C erwärmte, eine solche von 3,20 Proz. Wurde dagegen Kühlung des Bleches angewandt, so trat überhaupt keine Effektzunahme auf. Wir schließen daraus wie oben, daß der Effekt von Shenstone nicht existiert.

§ 8. Nachweis, daß chemisch entwickelte Gase die l. E. ebenso steigern wie elektrolytisch gewonnene. Um ganz frei von elektrischen Strömen zu sein, wurde beschlossen, den H chemisch durch Auflösen des Eisens mit H_2SO_4 zu gewinnen. Den Apparat zeigt Fig. 6. Die Photozelle bestand aus einem Messinggehäuse, das mit der Erde leitend verbunden war. Das zu belichtende Blech *F* wurde zwischen zwei Eisenplatten gekittet, die selbst an dem Hartgummiring *H* angekittet waren. Der Ring diente zur Isolation und war durch versenkte, isolierte Schrauben an dem Metallgehäuse befestigt. Die Abdichtung der Stellen *d d* geschah durch weißen Siegellack. Das Blech *F* wurde negativ aufgeladen. Um festzustellen, ob etwa eine Verbindung zwischen dem Blech *F* und dem geerdeten Gehäuse bestand, war zwischen Blech und aufladender Batterie ein Wulfsches Elektrometer eingeschaltet. Auf die Unterseite des Eisenbleches war ein halbes U-förmiges Glasrohr, das zur Aufnahme der H_2SO_4 diente, gekittet. Die durch das Licht aus dem Metall freigemachten Elektronen wurden durch die mit Bernstein isolierte Eisensonde *S* aufgefangen. Die Ausführung der Versuche geschah wie bei den Versuchen der § 2 und 3.

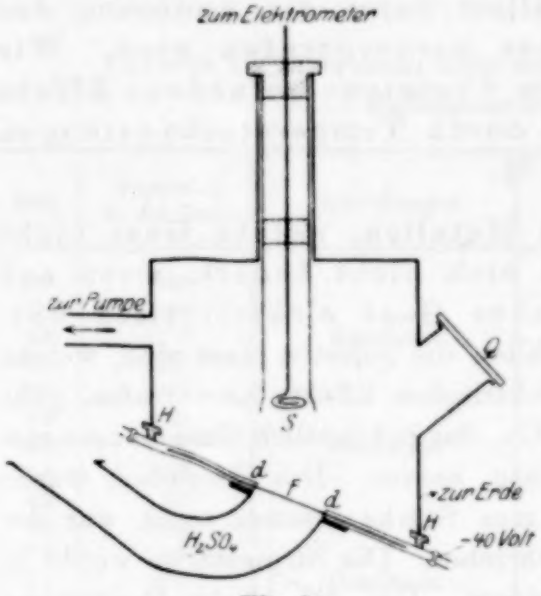


Fig. 6.

Nachdem die l. E. konstant geworden war, wurde H_2SO_4 an das Blech gebracht. Der H entwickelte sich nur langsam, infolgedessen

nahm der Hallwachs-Effekt nur ganz allmählich zu. Sobald aber das Blech sehr dünn geworden war, stieg er plötzlich enorm, z. B. bei einem Versuch in 2 Minuten von 258 auf 408 Skt. Längere Zeit ließ sich die Erscheinung aber nicht beobachten, da das Blech zerfressen wurde und der Elektrolyt sich in die Zelle ergoß.

Es ergibt sich somit: Wird auf der einen Seite eines Eisenbleches Wasserstoff auf chemischem Wege entwickelt, so erhöht er, indem er durch das Blech hindurchdringt, die l. E. Chemisch dargestellter Wasserstoff verhält sich also wie elektrolytisch gewonnener.

§ 9. Einfluß der Gase auf die Ermüdung des Eisens infolge Belichtung. Aus § 4 geht hervor, daß die Ermüdung bei unseren Versuchen höchstens eine untergeordnete Rolle spielt. Die nachfolgenden Versuche wurden unternommen, um zu entscheiden, ob das Licht überhaupt eine Ermüdung hervorruft. Frl. M. Ernst fand, daß ein Metallblech, an dessen Unterseite zuvor elektrolytisch H oder O entwickelt worden war, eine beträchtliche „Erholung“ zeigte, wenn einige Zeit nach Unterbrechung der Elektrolyse verdunkelt wurde. Sie zieht daraus den Schluß: „Das Licht vermindert die Empfindlichkeit von Metallen, die elektrolytisch mit Gasen beladen sind; sie nimmt von neuem zu, wenn einige Zeit verdunkelt wird“. Doch sind ihre Ergebnisse ungewiß, weil es ihr nicht möglich war, das Blech im Vakuum zu reinigen, so daß Verunreinigungen das Resultat gefälscht haben können. Wir haben deshalb ihre Versuche wiederholt und das Blech durch mehrmaliges Schaben im Vakuum gereinigt. Eine Tabelle wird genügen, um die Verhältnisse klarzulegen. Die Versuche wurden an dem Apparat § 2 ausgeführt.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor: Das Licht setzt die l. E. von Eisen, das mit Gasen beladen ist, herab; in der Dunkelheit erholt es sich, und es nimmt die Empfindlichkeit zu.

Es wurde nun festgestellt, ob bei Eisenblechen, die mit H nicht beladen waren, dieselbe Erscheinung zu beobachten war. Wenn durch mehrmaliges Schaben im Vakuum das Blech gereinigt worden war, so trat in jedem Fall eine Erholung während der Dunkelheit ein. Um einen mittleren Wert für die Erholung in der Dunkelheit a) für Eisenbleche, die vorher elektrolytisch mit H bzw. O beladen waren, und b) für solche, bei denen dies nicht der Fall war, zu bekommen, nahmen wir aus einer Reihe von Versuchen sämtliche Fälle, bei

Tabelle 3.

Eisenblech; 0,12 mm stark, auf — 4 Volt geladen. Nadelspannung 10 Volt.

Zeit	Ausschlag in 60 Sek.	Bemerkungen	Zeit	Ausschlag in 60 Sek.	Bemerkungen
25	221		137	566	
29	230		141	567	
33	249		145	568	10 Min. dunkel
37	269	Geschabt	157	634	
41	306		161	634	
45	337		165	626	
49	349		169	625	
53	343	Geschabt	173	613	10 Min. dunkel
57	384		185	627	
61	392		189	621	
65	390	Geschabt	193	618	5 Min. dunkel
69	419		200	640	
73	436		204	631	
77	456		208	629	Geschabt
81	473		212	628	
85	482		216	620	H 1,5 Amp.
89	492		220	643	H
93	490		223	641	H
97	494		227	628	Unterbrechung
101	497		231	627	
105	500		235	619	10 Min. dunkel
109	525		247	641	
113	522		251	607	
117	524	Na O H	255	602	5 Min. dunkel
121	530	H 1,5 Amp.	262	661	5 Min. dunkel
125	553	H	269	670	1 Min. dunkel
129	578	H	272	673	
133	578	Unterbrechung			

denen die l. E. vor der Verdunkelung konstant war, und erhielten für die Erholung

a) bei vorheriger Entwicklung von Gas . . . . 6,62 Proz. im Mittel
b) ohne „ „ „ „ . . . . 4,37 „ „ „

Es ergibt sich also für den Fall a) ein um etwa 2 Proz. höherer Wert als für den Fall b). Doch kann man diesen Zahlen weiter keine große Bedeutung zulegen, weil die Zunahme der Empfindlichkeit im einzelnen Falle doch oft recht verschiedene Werte lieferte. Trotzdem ist bei Entwicklung von Gasen der Effekt im allgemeinen markanter. Zu berücksichtigen ist bei diesen Versuchen, daß Eisen stets große Mengen Wasserstoff enthält.

Vielleicht erklärt sich der Vorgang folgendermaßen: Durch die Erschütterungen, die das Metall durch das absorbierte Licht erfährt, wird den im Metall gelösten Gasmolekülen der Austritt erleichtert, und dadurch erfährt mit der Zeit der Gasgehalt des Metalles, besonders in seinen oberen Schichten, eine Verminderung, d. h. das

Metall ermüdet. Während der Dunkelheit jedoch dringen aus den tiefer liegenden Schichten neue Gasmoleküle in geringen Mengen nach, so daß bei neuer Belichtung zunächst eine Zunahme des Effektes — die Erholung — eintritt, dann sich aber, wenn die nachgedrungenen Gasmoleküle entfernt worden sind, bald ein neuer Abfall der l. E. bemerkbar macht. So erklärt sich auch die Tatsache, daß die Erholung für den Fall, daß das Blech durch elektrolytische Entwicklung von H und O reichlicher mit Gas beladen ist, einen größeren Wert im Mittel ergibt, als wenn das nicht geschehen ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich also mit Sicherheit die Tatsache, daß durch Abblenden des Lichtes die Ermüdung von Eisen für kurze Zeit aufgehoben wird. Soweit die Versuche reichen, ist die Erholung in der Dunkelheit bei stark gasbeladenem Eisen größer als bei Eisen, das weniger Gas enthält.

Dies Resultat steht im Widerspruch mit den Ergebnissen von Hallwachs und seiner Schule, die im Gegensatz zu früheren Untersuchungen keinen Einfluß des Lichtes feststellen konnten. Das abweichende Ergebnis anderer Forscher führt Hallwachs[1]) auf folgenden Umstand zurück. „Zur Beseitigung des Lichtes hatte man die Versuchsplatten in ein geschlossenes Gefäß gebracht, in welches das Licht nicht eindringen konnte. Dadurch wurde aber unbeabsichtigt eine zweite Versuchsbedingung geändert. In einem Gefäß verhalten sich nämlich die Metallplatten, auch dann, wenn das Licht (auch das ultraviolette) vollen Zutritt hat, lichtelektrisch anders wie außerhalb von Gefäßen. Während in letzterem Fall die Platten sehr rasch ermüden, ändern sie sich im Vergleich dazu innerhalb eines Gefäßes sehr langsam. So gingen z. B. Cu-Platten, welche im Freien vor dem Fenster lagen, in $1{,}5^h$ auf die Hälfte ihrer Anfangsempfindlichkeit, während sie im Zimmer dazu mindestens 3^h, in einem größeren Glaskasten von 0,5 m^3 Inhalt 22^h und in einer Literflasche 8 bis 20 Tage nötig hatten. Sobald man nun, um den etwaigen Einfluß des Lichtes bei der Ermüdung zu untersuchen, die Platten auf die Art ins „Dunkle“ brachte, daß man die Verdunklungsvorrichtung des Zimmers anwendete und von dem Einbringen in eine Flasche oder einen Kasten Abstand nahm, blieb die Ermüdung im Dunkeln und Hellen ohne Unterschied“. Bei unseren Versuchen ist der Einfluß des Lichtes nicht groß, aber trotzdem unverkennbar vorhanden. Die Temperatur-

[1]) W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Handbuch der Radiologie, Bd. III b, S. 400—401.

änderung infolge der Elektrolyse kann keine Rolle gespielt haben, da die Elektrolyseströme stets schwach waren und nur kurze Zeit dauerten. Zudem war die Pause zwischen der Elektrolyse und der Zeit der Beobachtung so lang, daß sich die Temperatur ausgeglichen haben muß. Der von Hallwachs angeführte verschiedene Gefäßinhalt kann auch nicht bei unseren Versuchen herangezogen werden, da das Blech sich dauernd in demselben Gefäß befand.

Ergebnisse.

1. Wasserstoff und Sauerstoff, auf der einen Seite eines Eisenbleches entwickelt, erhöhen die l. E. sehr stark. Nach Unterbrechung der Gasentwicklung fällt die l. E. rasch ab. Der Vorgang kann nicht darin bestehen, daß durch die diffundierenden Gase die Oberfläche des Metalles erneuert und dadurch die lichtelektrische Ermüdung hintenangehalten bzw. beseitigt wird, denn wenn nach mehrmaligem Schaben die l. E. konstant geworden ist, ein Beweis dafür, daß die Oberfläche rein ist, so tritt auch jetzt eine starke Zunahme der l. E. auf, wenn H oder O auf der anderen Seite entwickelt wird. Ferner spricht gegen die Annahme, daß die hier beobachtete Erscheinung irgend etwas mit der Ermüdung zu tun hat, erstens die Tatsache, daß, wenn die Elektrolyse unterbrochen und gleichzeitig geschabt wird, wodurch die Oberfläche erneuert wird, die l. E. abnimmt und zweitens, daß, wenn die Elektrolyse unterbrochen wird, sich der ursprüngliche Wert, der nach dem Schaben erhalten war, wieder einstellt, ein Beweis dafür, daß während längerer Zeit die Oberfläche sich nicht infolge Ermüdung wesentlich verändert.

2. Temperaturänderungen sind nicht die Ursache, welche die Zu- bzw. Abnahme des lichtelektrischen Effekts bewirken, wenn das Blech elektrolytisch mit Gasen belegt bzw. die Elektrolyse unterbrochen wird.

3. Bei Eisenblech übt der durchgehende Strom wohl durch seine Wärmewirkung, nicht aber an sich irgendwelche Einwirkungen auf die lichtelektrische Emission aus. Die starke Zunahme der l. E. bei elektrolytischer Entwicklung von H und O wird vor allem durch die Änderung des Gasgehaltes des Eisenbleches hervorgerufen. Der von Shenstone gefundene Effekt existiert nicht, sondern war nur durch Temperaturänderungen vorgetäuscht.

4. Bei Cu, das nur wenig Gas absorbiert, ist die Zunahme der l. E., wenn man auf der nicht belichteten Seite Gase entwickelt, sehr klein bzw. gleich Null.

5. Wird auf der einen Seite eines Eisenbleches Wasserstoff auf chemischem Wege entwickelt, so erhöht er, indem er durch das Blech hindurchdringt, die l. E. Chemisch dargestellter Wasserstoff verhält sich also wie elektrolytisch gewonnener.

6. Das Licht setzt die l. E. von Eisen herab; in der Dunkelheit erholt es sich, und es nimmt die Empfindlichkeit zu. Soweit die Versuche reichen, ist die Erholung in der Dunkelheit bei stark gasbeladenem Eisen größer als bei Eisen, das weniger Gas enthält.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt sprechen wir für die Anregung zur Arbeit wie auch für die reiche Unterstützung, die uns während unserer Untersuchungen zuteil wurde, unseren verbindlichsten Dank aus.

Ein Teil der benutzten Apparate wurde aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft beschafft, wofür wir ihr an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Münster i. W., Physikalisches Institut, Januar 1924.

Über die Berechnung der Aberrationen dritter Ordnung auf Grund der im Twymanschen Interferometer beobachteten Interferenzbilder.

Von **K. Butkow** in Leningrad.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1924.)

1. Die erste Anwendung der Interferenzmethoden zur Prüfung optischer Systeme verdanken wir E. Waetzmann[1]). Die von Waetzmann angewandte Methode wurde für den Fall ideeller Systeme von Mascart[2]), Hurion[3]) und Lummer[4]) ausgearbeitet. E. Bratke[5]) gibt in seiner Dissertation eine quantitative Berechnung der Interferenzbilder, die im Waetzmannschen Interferometer erhalten werden; dabei wird aber nur die sphärische und die chromatische Aberration zahlenmäßig verfolgt; die Aberration schiefer Strahlenbündel wird im Physikalischen Institut zu Breslau einer weiteren Untersuchung unterworfen[6]). Diese Methode wurde von E. Bratke und E. Waetzmann im Jahre 1923 vervollständigt[7]).

Eine andere Interferenzmethode zur Prüfung der Objektive wurde von Twyman[8]) vorgelegt. Das Schema der in dieser Methode angewandten Vorrichtung ähnelt derjenigen des Michelsonschen Interferometers.

Das monochromatische Licht (Hg-Bogen und ein entsprechendes Lichtfilter) wird durch die Linse M auf die Blende des Kollimators K fokussiert und fällt dann in einem parallelen Bündel auf den halbversilberten Spiegel A; ein Teil des Lichtes wird in der Richtung des Spiegels B reflektiert, ein anderer Teil geht durch das untersuchte optische System $H_1 H_2$ hindurch, welches die ebene Welle in eine sphärische verwandelt. Im Zentrum N dieser sphärischen Welle befindet sich das Zentrum des konvexen sphärischen Spiegels C; der Mittelpunkt des Spiegels fällt also mit dem Hauptbrennpunkt des Systems $H_1 H_2$ zusammen. Die sphärische Welle wird am konvexen

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) **39**, 1042, 1912.
[2]) Ann. chim. phys. **23**, 149, 1871.
[3]) Journ. d. phys. (3) **1**, 414, 1892.
[4]) Wied. Ann. **23**, 513, 1884.
[5]) Dissertation Breslau 1922, bekannt nach der in der Fußnote 6 zitierten Arbeit.
[6]) Naturwiss. **12**, 225, 1923.
[7]) ZS. f. Phys. **12**, 253, 1923.
[8]) Phil. Mag. **35**, 49, 1918; **42**, 777, 1921; Trans. Opt. Soc. **22**, 174, 1921; ZS. f. techn. Phys. **10**, 313, 1922.

Spiegel reflektiert und verwandelt sich nach einem abermaligen Durchgange durch das System $H_1 H_2$ wiederum in eine ebene Welle. Diese Welle fällt auf den Spiegel A und interferiert dort mit der am Spiegel B reflektierten ebenen Welle. Das im Hauptbrennpunkt der

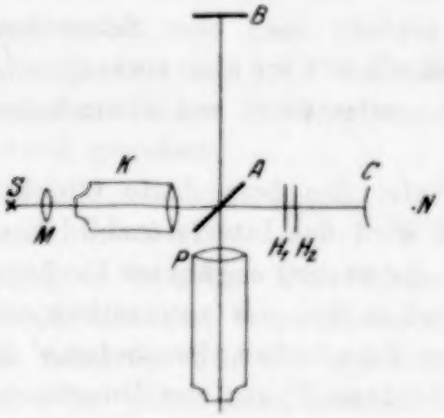


Fig. 1.

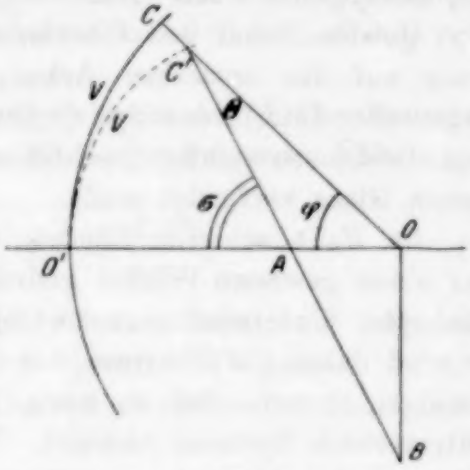


Fig. 3.

Fig. 2.

Linse P befindliche Auge sieht ein gleichmäßig beleuchtetes Feld; im Falle einer kleinen Neigung des Spiegels B sieht das Auge eine Reihe paralleler Interferenzstreifen.

Das oben Gesagte bezieht sich auf den Fall, daß das zu untersuchende System $H_1 H_2$ von allen Aberrationen frei ist. Wenn da-

gegen das optische System $H_1 H_2$ kein vollkommenes ist, so ist die durch das System zum ersten Male durchgegangene Welle nicht genau sphärisch; ähnlicherweise ist auch die Welle, die nach der Reflexion am Spiegel C zum zweiten Male durch das System durchgegangen ist, nicht genau eben. Dann ergibt sich als Resultat der Interferenz eine gewisse Schar von Interferenzkurven. Beobachtet man den Vorgang auf der optischen Achse, so erblickt man eine Schar konzentrischer Interferenzringe (selbstverständlich wird hier vorausgesetzt, daß die Linsen richtig geschliffen und zentriert und aus einem homogenen Glase verfertigt sind).

Im Falle schiefer Bündel, wenn also das betrachtete Objektiv auf einen gewissen Winkel gedreht ist, wird das Interferenzbild komplizierter. Unterwirft man das Objektiv der soeben erwähnten Drehung, so wird dabei das Zentrum des sphärischen Spiegels automatisch verschoben, derart, daß es stets in der Gaußschen Brennebene des untersuchten Systems verharrt. Verschiedene Typen der Interferenzbilder sind in den oben erwähnten Arbeiten von Twyman angeführt. Das Twymansche Interferometer ist in der Fig. 2 abgebildet. Mittels dieses Interferometers können Objektive mit Brennweiten von 101 bis 686 mm untersucht werden. Der größte Drehungswinkel beträgt 50°.

Was die quantitative Berechnung der Interferenzbilder betrifft, so ist in Twymans Arbeiten nicht angegeben, auf welche Weise die sphärische und die chromatische Aberration, sowie der Astigmatismus, das Koma und die Krümmung des Bildes zu berechnen sind; in seinen Arbeiten findet man nur einen Hinweis auf die Bestimmung der Verzeichnung mittels einer speziell dazu dienenden Vorrichtung, des sogenannten Deflektors. Dieser Umstand hat E. Bratke und E. Waetzmann[1]) zur Aussage veranlaßt, die Twymansche Methode könne nur für die Zwecke der qualitativen Untersuchung dienen.

Im Optischen Institut (Leningrad) ist das Bedürfnis entstanden, eine quantitative Berechnung der im Twymanschen Interferometer beobachteten Interferenzbilder durchzuführen; der Zweck der vorliegenden Arbeit ist zu zeigen, daß eine derartige Berechnung für die Aberrationen dritter Ordnung ohne Mühe ausgeführt werden kann.

2. Die Beziehung zwischen der Wellenaberration und der sphärischen Aberration. Befindet sich das Zentrum des konvexen Spiegels auf der Hauptachse des untersuchten Objektivs, so ergibt die Anzahl der Interferenzringe unmittelbar den Betrag der in Wellenlängen ausgedrückten Wellenaberration. Die sphärische

[1]) Naturwiss. **12**, 225, 1923.

(longitudinale und transversale) Aberration bestimmt sich dagegen nicht unmittelbar; um sie zu berechnen, müssen wir erst eine Beziehung zwischen ihr und der Wellenaberration aufstellen.

Es bedeute (Fig. 3): OV die ideelle sphärische Welle, OV' die reelle Welle, $VV' = \Delta$ die Wellenaberration, OA die longitudinale Aberration, OB die transversale Aberration, $OO' = f$ die Hauptbrennweite.

Chalmers[1]) hat für die Beziehung zwischen der Wellenaberration und den beiden sphärischen Aberrationen die folgende Näherungsformel gegeben:

$$OA = \frac{1}{z_0}\frac{d\Delta}{dz_0}, \quad OB = \frac{d\Delta}{dz_0}[2]), \tag{1}$$

wo $z_0 = \sin\varphi$ ist. Die Ableitung dieser Formel beruht auf folgenden vereinfachenden Annahmen: 1. OV ist gleich OV' gesetzt. 2. Der im Ausdruck für die sphärische Aberration zweimal vorkommende $\cos\varphi$ ist gleich Eins gesetzt.

Es dürfte daher von Interesse sein, eine genauere Berechnung durchzuführen, um zu entscheiden, inwiefern die soeben erwähnten Vernachlässigungen zulässig sind. Weiter unten werden wir sehen, daß bei der Prüfung der Fernrohrobjektive nach der hier vorgelegten Methode eine Verallgemeinerung der Chalmersschen Formel anzuwenden ist.

Bei der Ableitung seiner Formel geht Chalmers von der folgenden Näherungsformel aus:

$$OB = f \cdot \frac{d(x - x_0)}{dy_0}\cos\varphi.$$

Hier bezeichnet x die Abszisse des Punktes C', x_0 die Abszisse des Punktes C und y_0 die Ordinate, die für beide Punkte als näherungsweise dieselbe betrachtet wird; $x - x_0$ wird gleich Δ angenommen.

Die genaue Formel dagegen lautet:

$$OB = (f - \Delta)\left(\frac{dx}{dy} - \frac{dx_0}{dy_0}\right)\cos\varphi, \tag{2}$$

wo y und y_0 die Ordinaten der beiden Punkte C' und C bezeichnen, so daß

$$x_0 = f\cos\varphi, \qquad x = (f - \Delta)\cos\varphi,$$
$$y_0 = f\sin\varphi, \qquad y = (f - \Delta)\sin\varphi$$

---

[1]) Trans. Opt. Convention, London 1905.

[2]) Hier und im folgenden nehmen wir keine Rücksicht auf das Zeichen von OA und OB.

ist. Setzt man die Ausdrücke für x_0, y_0, x, y in Gleichung (2) ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} OB &= (f-\Delta)\frac{d\Delta}{dy}, \\ OA &= (f-\Delta)\frac{d\Delta}{dy}\cdot\frac{dy}{dx} = (f-\Delta)\frac{d\Delta}{dx}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dasselbe Resultat läßt sich auch unmittelbar ableiten, indem man bemerkt, daß OA und OB die Abstände vom Koordinatenursprung der beiden Schnittpunkte der Wellennormale mit den Koordinatenachsen sind, so daß

$$OA = \frac{1}{2}\frac{d(x^2+y^2)}{dx}$$

und

$$OB = \frac{1}{2}\frac{d(x^2+y^2)}{dy}$$

ist. In unserem Falle ist $x^2+y^2 = (f-\Delta)^2$, woraus

$$\left.\begin{aligned} OA &= (f-\Delta)\frac{d\Delta}{dx} \\ \text{und} \\ OB &= (f-\Delta)\frac{d\Delta}{dy} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

folgt [1]).

Setzt man $z_0 = \sin\varphi$, so erhält man nach einer Umformung:

$$OB = \frac{d\Delta}{dz_0}\left(1+\frac{z_0}{f}\frac{d\Delta}{dy}\right).$$

Führt man hierin $z = \operatorname{tg}\varphi$ ein, und vernachlässigt man die Glieder von höherer als der vierten Ordnung in z, so bekommt man:

$$OB = \frac{d\Delta}{dz}\left(1+\frac{3}{2}z^2+\frac{z}{f}\frac{d\Delta}{dz}\right). \tag{5}$$

Auf analoge Weise läßt sich ableiten:

$$OA = \frac{1}{z}\frac{d\Delta}{dz}\left[1+\frac{3}{2}z^2-\frac{1}{fz}\frac{d\Delta}{dz}\left(1+z^2+\frac{\Delta}{f}\right)+\left(\frac{1}{fz}\frac{d\Delta}{dz}\right)^2\left(1+2z^2+\frac{2\Delta}{f}\right)+\cdots\right]. \tag{6}$$

Im letzten Ausdruck sind die Glieder von der dritten und höheren Ordnung in $\frac{OA}{f}$ nicht hingeschrieben.

---

[1]) Diese Ableitung der Formeln (4) hat mir Herr V. Fock mitgeteilt.

Falls Δ von der vierten oder von einer höheren Ordnung in z ist, lassen sich unsere Näherungsformeln vereinfachen, und man erhält:

$$OB = \beta = \frac{d\Delta}{dz}\left(1 + \frac{3}{2}z^2\right),$$

$$OA = \alpha = \frac{1}{z}\frac{d\Delta}{dz}\left(1 + \frac{3}{2}z^2 - \frac{1}{fz}\frac{d\Delta}{dz}\right).$$

Die Wellenaberration läßt sich mit Hilfe des Twymanschen Apparates als Funktion von $z = \operatorname{tg}\varphi$ bestimmen; aus diesem Grunde haben wir als unabhängige Veränderliche eben diese Größe gewählt.

Im speziellen Falle eines Fernrohrobjektivs, wo $\Delta = Kz^4$ ist (der Proportionalitätsfaktor K bestimmt sich aus dem Experiment), haben wir z. B.:

$$OA = \alpha = \frac{4\Delta}{z^2} + 6\Delta - \frac{1}{f}\left(\frac{4\Delta}{z^2}\right)^2 + \text{Glieder höherer Ordnung,} \quad (7)$$

$$OB = \beta = \frac{4\Delta}{z} + 6z\Delta \qquad + \text{Glieder höherer Ordnung.} \quad (8)$$

Der Fehler, den wir begehen, wenn wir uns der Näherungsformel

$$\beta = \frac{4\Delta}{z}$$

bedienen, hängt von der relativen Öffnung des Objektivs ab. So ist z. B. für die Öffnung 1:12,5 $\left(z = \frac{1}{25}\right)$ der relative Fehler von der Ordnung 0,25 Proz., und für die Öffnung 1:5 $\left(z = \frac{1}{10}\right)$ ist der Fehler von der Ordnung 1,5 Proz., d. h. der Fehler ist hier ziemlich unbedeutend.

Im allgemeinen Falle, wo

$$\Delta = K_1 z^4 + K_2 z^6 + \cdots$$

ist, läßt sich der relative Fehler ebenfalls durch Einsetzen des Ausdrucks für Δ in Gleichung (5) und (6) leicht bestimmen.

3. Berechnung der sphärischen und chromatischen Aberration eines photographischen Objektivs. Bedient man sich einer monochromatischen Lichtquelle, so kann man mit Hilfe des Twymanschen Interferometers die Wellenaberration als Funktion von z bestimmen.

Wir führen folgende Bezeichnungen ein (Fig. 4): OV die ideelle sphärische Welle; OV' die durch das untersuchte optische System hindurchgegangene reelle Welle; OV'' die am konvexen Spiegel C reflektierte reelle Welle; N das Zentrum des konvexen Spiegels C; NN' die zu findende longitudinale sphärische Aberration, die wir im

folgenden mit α bezeichnen werden; r der Radius des sphärischen Spiegels C.

Würde der Strahl $V'N'$ nach der Reflexion am Spiegel C in der genau entgegengesetzten Richtung fortschreiten, so hätte die Welle nach ihrem zweiten Durchgange durch das System $H_1 H_2$ wieder ihre ursprüngliche ebene Form angenommen. In Wirklichkeit wird aber der am konvexen Spiegel C reflektierte Strahl die Richtung $V''N''$ annehmen, und die durch das System $H_1 H_2$ zum zweiten Male durchgegangene Welle wird nicht mehr eben sein; sie wird vielmehr eine gewisse Wellenaberration Δ besitzen. Die zu findende longitudinale Aberration ergibt sich dann aus der Gleichung

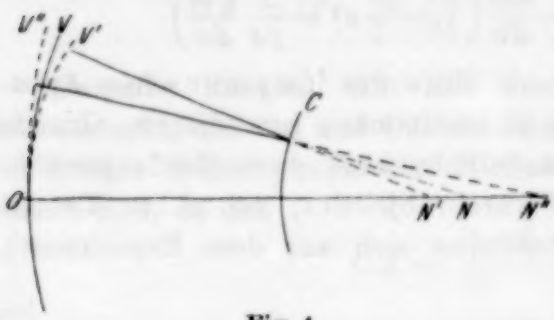


Fig. 4.

$$\frac{1}{z}\frac{d\Delta}{dz}\left[1+\frac{3}{2}z^2-\frac{1}{fz}\frac{d\Delta}{dz}\left(1+z^2+\frac{\Delta}{f}\right)\right.$$
$$\left.+\left(\frac{1}{fz}\frac{d\Delta}{dz}\right)^2\left(1+2z^2+\frac{2\Delta}{f}\right)+\cdots\right]=\alpha+\alpha'$$
$$=\alpha\left[2+\frac{2\alpha}{r}+\cdots+z^2\frac{\alpha}{r}+\cdots\right]. \qquad (9)$$

Die rechte Seite der Gleichung (9) wird erhalten, indem man den aus der Formel

$$\frac{1}{\alpha}+\frac{1}{\alpha'}=\frac{2}{\alpha'}\left(1+\frac{\alpha'}{r}\cos\varphi\right)$$

hervorgehenden Ausdruck für $\alpha+\alpha'$ nach Potenzen von z und $\frac{\alpha}{r}$ entwickelt. In erster Näherung ist

$$\alpha+\alpha'=2\alpha,$$

womit die folgende von Twyman ausgesprochene Behauptung bewiesen wird: Um die Wellenaberration des untersuchten optischen Systems zu bestimmen, genügt es, in erster Näherung die beobachtete Wellenaberration durch 2 zu teilen.

Das größte Korrektionsglied in der Formel (9) ist $\frac{2\alpha}{r}$; wenn man dieses Glied vernachlässigt, so begeht man im Falle eines guten photographischen Objektivs einen Fehler von der Ordnung 0,5 Proz.

Zur Bestimmung der beiden sphärischen Aberrationen dritter Ordnung können hiermit die Näherungsformeln:

$$\alpha = \frac{2\Delta_1}{z^2}, \tag{10}$$

$$\beta = \frac{2\Delta_1}{z} \tag{11}$$

dienen, wo Δ_1 die im Interferometer beobachtete Wellenaberration bezeichnet, welche das zweifache der Wellenaberration des untersuchten Systems beträgt; β bezeichnet die transversale Aberration.

Der relative Fehler der Formeln (10 und 11) hängt von z, α, r ab und ist für gute Objektive von der Ordnung 2 Proz.; mit wachsendem Radius des konvexen Spiegels nimmt der Fehler ab.

Zur Bestimmung der chromatischen Aberration dient derselbe Vorgang wie zur Bestimmung der sphärischen Aberration, nur muß man mit verschiedenen Wellenlängen operieren und die notwendige Verschiebung des konvexen Spiegels auf der am Apparate angebrachten Skale messen.

Die Empfindlichkeit der Methode beträgt für die beobachtete Wellenaberration etwa eine halbe Wellenlänge; da aber das Licht durch das untersuchte optische System zweimal hindurchgeht, so kann man die kleinste Wellenaberration, die noch beobachtet werden kann, auf etwa eine viertel Wellenlänge abschätzen. Die entsprechende longitudinale Aberration bestimmt sich nach der Formel (10); sie ist für einige Werte der relativen Öffnung und für $\lambda = 546\ \mu$ in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

Relative Öffnung	z	Die kleinste wahrnehmbare longitudinale Aberration
1 : 5	1 : 10	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm
1 : 8	1 : 16	$14 \cdot 10^{-2}$ „
1 : 12,5	1 : 25	$34 \cdot 10^{-2}$ „

Aus der Tabelle 1 ersieht man, daß für kleine relative Öffnungen (z. B. für Fernrohrobjektive) die Empfindlichkeit der Methode zu klein ist; dies ist auch verständlich, denn das Twymansche Interferometer ist den photographischen Objektiven angepaßt, deren beste eine Wellenaberration von mehr als $^1/_4\,\lambda$ besitzen. Unten werden wir sehen, wie man die Empfindlichkeit erhöhen kann.

Der relative Fehler der Bestimmung der Aberrationen hängt ausschließlich von demjenigen der Bestimmung der Größe $z = \frac{y}{f}$ ab,

wo y den Abstand der untersuchten Zone von der optischen Achse bezeichnet. Es ist:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = 2\left(\frac{\Delta y}{y} + \frac{\Delta f}{f}\right);$$

da aber die Brennweite bis auf 0,2 Proz. bestimmt werden kann, so hängt $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ hauptsächlich von $\frac{\Delta y}{y}$ ab.

4. Berechnung der sphärischen und der chromatischen Aberration der Objektive mit kleinen relativen Öffnungen (Fernrohrobjektive). Im Falle der Fernrohrobjektive ist die übliche Einrichtung — wo das Zentrum des konvexen Spiegels mit dem Hauptbrennpunkt des optischen Systems zusammenfällt — nicht mehr anwendbar, denn die Empfindlichkeit dieser Einrichtung ist, wie wir uns überzeugt haben, zu klein.

Wir schlagen für die Prüfung der Objektive mit kleinen relativen Öffnungen eine andere Einrichtung vor, indem wir das Zentrum des konvexen Spiegels etwas außerhalb des Hauptbrennpunktes des Systems anbringen; somit wenden wir die Hartmannsche Idee auf das Interferometer an. Im Gesichtsfelde erscheinen dann die Interferenzringe in einer größeren Anzahl, und die Ringe selbst werden dabei feiner, womit die Genauigkeit der Bestimmung der Zonenhöhe (y) erhöht wird.

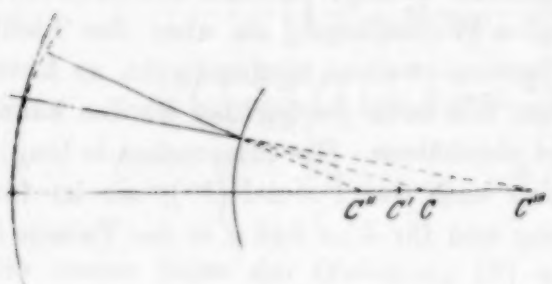


Fig. 5.

Die Lage des Zentrums des sphärischen Spiegels (C) sowie diejenige des Brennpunktes der ideellen Welle (C') sind auf der Fig. 5 angegeben.

Es bedeuten: $CC'' = \alpha$ die longitudinale Aberration, $C'C = a$ die Verschiebung des Zentrums des konvexen Spiegels. Die Größe CC''' bezeichnen wir mit $\alpha' + a'$.

Wir haben:

$$\frac{1}{z}\frac{d\Delta_1}{dz}\left[1 + \frac{3}{2}z^2 - \frac{1}{fz}\frac{d\Delta_1}{dz}\left(1 + z^2 + \frac{\Delta_1}{f}\right) + \left(\frac{1}{fz}\frac{d\Delta_1}{dz}\right)^2\left(1 + 2z^2 + \frac{2\Delta_1}{f}\right)\right]$$

$$= \alpha + \alpha' + a + a' = 2Kz^2 + a\left(2 + \frac{2a}{r} - \frac{a}{r}z^2\right),$$

und die Methode der unbestimmten Koeffizienten ergibt

$$\Delta_1 = a\left(1 + \frac{a}{r} + \frac{2a}{f}\right)z^2 + \frac{1}{2}\left(K - \frac{a^2}{2r} + \frac{4Ka}{f} - \frac{3}{2}a\right)z^4. \quad (12)$$

In erster Näherung erhalten wir für die longitudinale Aberration

$$\frac{2\Delta_1}{z^2} = Kz^2 + 2a \tag{13}$$

und für die transversale Aberration

$$\frac{2\Delta_1}{z} = Kz^3 + 2az. \tag{14}$$

Nachdem man für verschiedene Zonen die Gangdifferenz Δ_1 auf experimentellem Wege bestimmt hat, kann man die longitudinale Aberration sowie die Verschiebung des Zentrums des Spiegels berechnen. Die Formeln (13) und (14) ergeben einen desto kleineren Fehler, je größer der Radius des konvexen Spiegels ist.

Durch das hier vorgeschlagene Verschieben des Zentrums des konvexen Spiegels wird die Empfindlichkeit der Methode bedeutend erhöht, denn sie wird ausschließlich durch die Genauigkeit der Bestimmung der Größe z bedingt.

Betrachten wir z. B. den Fall eines Objektivs vom Merzschen Fernrohr mit der relativen Öffnung 1 : 12,5 ($f = 600$ mm) und der Wellenaberration $^1/_4\,\lambda$ ($\lambda = 546\,\mu$), so genügt es, a etwa gleich 2 mm zu nehmen, um sechs Ringe im Gesichtsfelde zu erhalten; bestimmt man z bis auf 1 Proz., so erhält man die longitudinale Aberration bis auf 0,04 mm. Mit der Genauigkeit der Messungen wächst auch die Empfindlichkeit der Methode.

Zur Bestimmung der chromatischen Aberration wendet man das in § 3 angedeutete Verfahren an.

Zu dem in den § 3 und 4 Gesagten ist noch hinzuzufügen, daß der zweite Durchgang des am konvexen Spiegel reflektierten Strahls durch das optische System in einer anderen Höhe (z) als der ersten geschieht. Was den § 3 betrifft, so übt der genannte Umstand keinen Einfluß auf die Bestimmung der Aberration dritter Ordnung aus; in der Methode des § 4 ist der daraus hervorgehende Fehler unbedeutend und um so kleiner, je größer der Radius des konvexen Spiegels ist. Übrigens kann bei sehr genauen Messungen dieser Fehler leicht berücksichtigt werden.

5. Verzeichnung. Weiter unten werden Formeln für die quantitative Bestimmung des Koma, des Astigmatismus und der Krümmung des Bildes angegeben. Die Verzeichnung kann aus der Lage der Interferenzstreifen nicht bestimmt werden. Zu ihrer Bestimmung dient vielmehr eine entsprechende Drehung der gesamten einfallenden

Welle, diese Drehung geschieht mit Hilfe einer speziellen am Interferometer angebrachten Vorrichtung, des sogenannten Deflektors[1]).

6. Koma. Zur Vereinfachung der weiteren Rechnungen werden wir uns der Formeln (13) und (14) bedienen; falls eine größere Genauigkeit verlangt wird, hat man die Formel (12) anzuwenden.

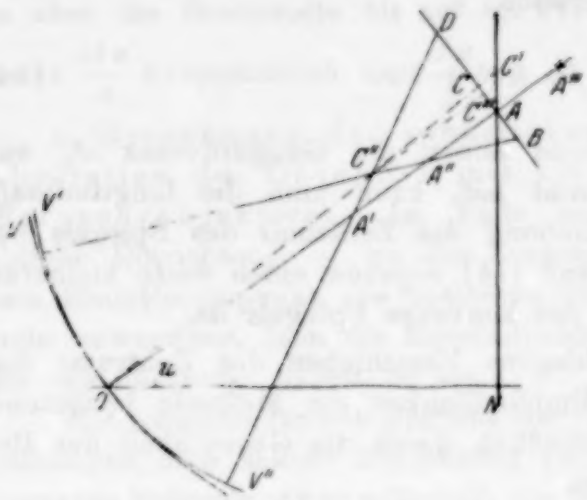


Fig. 6.

Es bedeute in der Fig. 6: ON die Hauptachse des Systems ($ON = f$), u den Drehungswinkel (wegen der Verzeichnung korrigiert), NA die Gaußsche Hauptbrennebene, AC' das lineare Koma, $VV' = \Delta'$ und $VV'' = \Delta''$ die Gangdifferenzen zwischen der ideellen Welle OV und den beiden reellen Wellen OV' und OV''. Die beobachteten Gangdifferenzen sind: $\Delta_1' = 2\Delta'$ und $\Delta_1'' = 2\Delta''$.

Die Formel (14) ergibt für die Aberration dritter Ordnung

$$\left.\begin{aligned} AC &= \frac{\Delta_1'' - \Delta_1'}{\varepsilon} \\ \text{oder} \qquad AC &= \frac{\Delta_1'' + \Delta_1'}{\varepsilon}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Zeichenwahl wird unten angegeben.

Aus der Fig. 6 entnimmt man ohne Mühe:

$$\left.\begin{aligned} \text{das lineare Koma} &= AC' = \frac{AC}{\cos u} = \frac{\Delta_1'' + \Delta_1'}{\varepsilon \cos u}, \\ \text{das angulare Koma} &= \angle AOC = \frac{AC}{AO} = \frac{(\Delta_1'' + \Delta_1')\cos u}{\varepsilon . f}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Aus den hingeschriebenen Formeln ersieht man, daß die Größe a (die Verschiebung des Zentrums des Spiegels) im Ausdruck für das Koma nicht vorkommt. Ist das Zentrum des konvexen Spiegels innerhalb der Strecke $A'A''$ gelegen, so sind die Interferenzkurven nicht geschlossen (Fig. 9). Liegt dagegen das Zentrum des Spiegels außerhalb der Strecke $A'A''$, so sind die Interferenzkurven geschlossen (Fig. 7). Im ersten Falle hat man in den Formeln (15) und (16) das

[1]) Phil. Mag. 42, 777, 1921.

Zeichen plus, im zweiten aber das Zeichen minus zu nehmen, denn während des Durchganges des Zentrums des Spiegels durch den Punkt A'' (oder A') wechselt die beobachtete Gangdifferenz Δ_1' (oder Δ_1'') ihr Zeichen.

Verschiebt man das Zentrum des Spiegels, so bleibt im ersten Falle die Summe $\Delta_1'' + \Delta_1'$, im zweiten Falle die Differenz $\Delta_1'' - \Delta_1'$

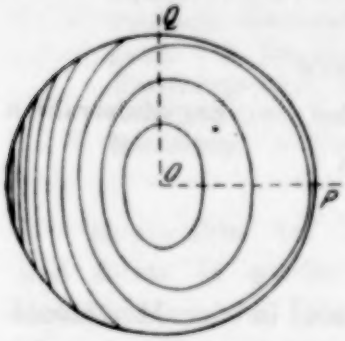


Fig. 7. Das Zentrum des Spiegels ist in A'''.

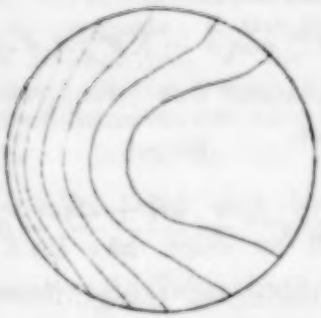


Fig. 8. Das Zentrum des Spiegels ist in A''.

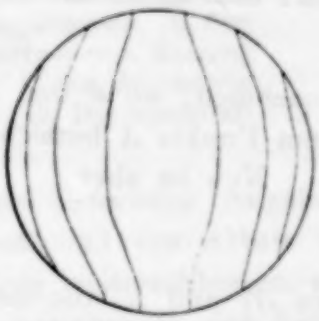


Fig. 9. Das Zentrum des Spiegels ist zwischen A' und A''.

konstant, während Δ_1'' und Δ_1' die verschiedensten Werte annehmen können.

7. Astigmatismus. Oben war gezeigt, wie man das Koma berechnet, wenn die Gangdifferenzen Δ_1' und Δ_1'' in der meridionalen Ebene bekannt sind. In den Fig. 7 bis 9 werden die Größen Δ_1' und Δ_1'' zur rechten und zur linken Seite vom Zentrum des Interferenzbildes bestimmt. Zur Bestimmung der astigmatischen Differenz müssen die Gangdifferenzen Δ_1' und Δ_1''' in der Meridional- sowie in der Sagittalebene für den zentralen Bereich des Interferenzbildes ermittelt werden, z. B. in der Fig. 7 in den Richtungen OP und OQ.

Nach der Formel (13) haben wir

$$\frac{2\Delta_1'}{z^2} = Kz^2 + 2a + 2b,$$

$$\frac{2\Delta_1'''}{z^2} = Kz^2 + 2a,$$

wo Kz^2 die longitudinale Aberration und b die astigmatische Differenz bezeichnet. Aus den beiden letzten Formeln folgt:

$$b = \frac{\Delta_1' - \Delta_1'''}{z^2}.$$

Dabei muß das Zentrum des Spiegels außerhalb der Strecke $A'A''$ liegen, damit geschlossene Interferenzkurven erhalten werden.

8. Krümmung des Bildes. Die Krümmung des Bildes wird bestimmt, indem man das Licht zuerst parallel der optischen Achse

des Systems und dann unter einem Winkel u einfallen läßt und die in beiden Fällen entstehenden Interferenzbilder miteinander vergleicht.

Wir führen in der Fig. 6 die Gerade $C''C'''$ parallel OA. Gäbe es keine Krümmung des Bildes, so würde die Projektion der Strecke $C'C'''$ auf die Hauptachse (d. h. $C''C'''\cos u$) gleich der longitudinalen sphärischen Aberration ($K\varepsilon^2$) sein. Als Maß der Krümmung des Bildes darf man daher die Größe

$$\overline{C''C'''}\cos u - K\varepsilon^2 = d\,.\cos u$$

annehmen, wo d den Abstand des Brennpunktes der Sagittalstrahlen vom Punkte A bezeichnet.

Nun ist aber

$$C'C''' = \frac{\Delta_1' + \Delta_1''}{\varepsilon^2} - d,$$

wo Δ_1' und Δ_1'' die beobachteten Gangdifferenzen in der Meridionalebene bezeichnen; dabei wird vorausgesetzt, daß das Zentrum des Spiegels im Punkte A liegt, was in der betrachteten Vorrichtung automatisch zustande gebracht wird. Ferner ist

$$C''C'''\cos u - K\varepsilon^2 = \frac{\Delta_1' + \Delta_1''}{\varepsilon^2}\cos u - d\,.\cos u - \frac{2\Delta_1}{\varepsilon^2},$$

wo Δ_1 die beobachtete sphärische Wellenaberration bezeichnet. Für die Krümmung des Bildes $d\cos u$ ergibt sich daher die Formel

$$d\cos u = \frac{1}{2}\,\frac{\Delta_1' + \Delta_1''}{\varepsilon^2}\cos u - \frac{\Delta_1}{\varepsilon^2}.$$

Zum Schluß möchte ich meinen innigsten Dank Herrn Prof. D. S. Rogestwenski aussprechen, der mir das Thema für die vorliegende Arbeit gegeben hat.

Leningrad, Staatliches Optisches Institut.

Prioritätsfragen.

Von **Edm. Hoppe** in Göttingen.

(Eingegangen am 23. Februar 1924.)

Inhaltsübersicht: Es werden die ersten Entdecker folgender Probleme festgestellt. 1. Die Vektorenrechnung. 2. Das Trägheitsgesetz. 3. Das Attraktionsgesetz. 4. Der Momentensatz. 5. Das Parallelogramm der Bewegungen. 6. Die energetische Messung einer Geschwindigkeit. 7. Die Lotabweichung. 8. Die temperierte Stimmung. 9. Die Zerfallstheorie der Atome. 10. Der Potentialbegriff.

Angesichts der Tatsache, daß sich irrige historische Angaben und Zitate in großer Zahl von Buch zu Buch und von Arbeit zu Arbeit durch die Literatur viele Jahrzehnte lang weiterschleppen, sei es gestattet, auf einige durchweg verkehrte Angaben in den Lehrbüchern hinzuweisen.

1. Der Erfinder der Vektorenrechnung ist Leonhard Euler. Er kommt dazu, weil er überzeugt ist, daß zur Festlegung einer Bewegung kein absolutes Bezugssystem existiert. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, bestimmt er die Geschwindigkeit eines auf einer Kurve in einer Ebene sich bewegenden Punktes v und sieht, daß in einem benachbarten Punkte die Geschwindigkeit v' nach Größe und Richtung von v verschieden aus diesem v hervorgeht, indem man eine zweite Geschwindigkeit v'' zu v „geometrisch" addiert. Dies v'' bestimmt sich dadurch, daß man durch den zweiten Punkt auf der Kurve zu v die Parallele zieht von gleicher Länge und deren Endpunkt mit dem Endpunkt von v' verbindet. Freilich kann man zwei beliebige Geschwindigkeiten nicht arithmetisch addieren, wenn sie verschiedene Richtung haben, aber man kann das geometrisch machen, so addiert er Vektoren, ohne diesen Namen zu gebrauchen, dehnt diese Betrachtungsweise aus auf mehr als zwei Vektoren und behandelt damit verschiedene Fälle[1]). Die gleiche Überlegung führt auch zum Ziel bei Bewegungen auf einer Raumkurve. In der theoria motus führt er auch den Grund für diese neue Art der Addition, bzw. Subtraktion an: die Geschwindigkeit ist keine Zahlengröße, sondern eine gerichtete Größe[2]). An mehreren Beispielen führt er diese Betrachtung durch. Diese Vektorenrechnung ist auch die Veranlassung für die Erfindung der Variationsrechnung bei Euler. Die Bezeichnung

[1]) Mechanik I, § 19, 1736 (Opera Ser. II, Bd. 1, S. 37).
[2]) Theoria motus, Kap. III, § 143 ff., 1765.

„geometrische" Addition stammt übrigens von Stevin[1]) beim Parallelogramm der Bewegungen.

2. Das Trägheitsgesetz ist nicht zuerst von Galilei, sondern von J. Kepler ausgesprochen. Schon im Prodromus continens Mysterium cosmographicum 1596 sagt er: die bewegende Kraft muß mit der inertia kämpfen[2]), diese inertia ist eine allgemeine Eigenschaft aller Körper, und die Wirkung der Kraft hängt von der inertia ab. In der Astronomia nova (1609) heißt es: Die inertia ist der Widerstand gegen jede Bewegungsänderung[3]). Wenn der Mond nicht durch die Zentrifugalkraft gehalten würde, würde er auf die Erde fallen wie jeder Stein, aber die vis inertiae treibt ihn, wenn die Erde nicht wäre, in Richtung der Tangente seiner Bahn[4]). Ausführlich kommt Kepler darauf zurück in der Epitome astronomiae: Auch die Himmelskörper (Planeten) haben inertia. Hätten sie diese nicht, so würde eine unendlich kleine Kraft ausreichen, ihnen eine unendliche Geschwindigkeit zu geben; daß die Planeten bestimmte Umlaufszeiten haben, beweist, daß sie Trägheit haben. Die Planeten haben auch Gewicht, welches der inertia proportional ist[5]).

3. Gravitation ist eingehend von J. Kepler behandelt. In der Astronomia nova sagt er: die gravitas ist eine körperliche, wechselseitige Wirkung zwischen zwei Körpern zur Vereinigung oder Verbindung[6]). Die Anziehung ist proportional der Masse, so daß die Erde den Stein mehr anzieht als der Stein die Erde. Jede körperliche Substanz ist überall im Gleichgewicht, wenn sie nicht im Wirkungskreis eines anderen Körpers ist. Wenn zwei Steine außerhalb des orbis virtutis eines dritten Körpers einander nahe gebracht sind, so treffen sie auf einer mittleren Stelle zusammen, so daß ihre Wege sich umgekehrt wie ihre Massen verhalten. Absolut leicht ist kein Körper, leichter und schwerer ist relativ. Der orbis virtutis tractoriae, der im Monde ist, erstreckt sich auch auf die Erde und bewirkt dort Ebbe und Flut. In der Epitome nennt Kepler die Attraktionskraft vis prensandi (prensare = ergreifen, anziehen)[7]), sie wirkt durch alle Körper hindurch, hat mit Licht und Wärmestrahlen nichts zu tun, wirkt zwischen Sonne und Planeten, zwischen Erde und Mond und ist proportional dem Produkt der Massen. Die Kraft ist zwischen Sonne und Merkur

[1]) Spartostatica in Opera 1634.
[2]) Prodromus, 2. Aufl., S. 58, 1621.
[3]) Opera III, S. 151.
[4]) Ebenda, S. 313.
[5]) Ebenda, S. 580.
[6]) Ebenda, S. 151 ff.
[7]) Epitome, 2. Aufl., S. 522.

am größten, zwischen Sonne und Saturn am kleinsten. Würde die Erde in die Bahn des Saturns versetzt, so würde die Kraft, mit welcher sie von der Sonne gezogen wird, dem Quadrat der Entfernung entsprechend abnehmen [1]). Man sollte meinen, Kepler hätte daraufhin nun allgemein diese Kraft proportional $m.m'/r^2$ gesetzt. Durch einen eigentümlichen Fehlschluß kommt er schließlich zu $m.m'/r$: weil die Bewegung der Planeten in einer Ebene stattfindet, so braucht von der Sonne nur in dieser Ebene eine Kraftwirkung stattzufinden, und darum kommt nur der Bogen in Frage, die Abhängigkeit ist also linear, nicht wie bei der Beleuchtung flächenmäßig [2]). Newton hatte also nur zu entscheiden zwischen dem richtigen Keplerschen Gedanken S. 534 und dem falschen S. 528.

4. Der Momentensatz ist nicht erst von Stevin oder Huygens entdeckt, sondern von Heron (130 v. Chr.) Er fällt vom Drehpunkt auf die Kraftrichtung das Lot und rechnet mit dem Produkt dieses Lotes in das Gewicht (die Kraft) [3]). In allen Anwendungen führt er dies konsequent durch.

5. Das Parallelogramm der Bewegung hat ebenfalls bereits Heron benutzt [4]). Aus dem Schlußsatz der Ableitung geht hervor, daß Heron schon begriffen hat, daß der Parallelogrammsatz nicht bewiesen werden kann, was ja erst Huygens wirklich ausspricht.

6. Die erste energetische Messung einer Geschwindigkeit ist von Riccioli und Grimaldo ausgeführt. Sie finden es sehr schwierig die Geschwindigkeit des fallenden Körpers in einem Punkte der Bahn zu messen und so direkt das Galileische Gesetz $v = at$ zu bestätigen, darum lassen sie den Körper auf eine Wagschale fallen und messen die Geschwindigkeit durch die Höhe des auf der anderen Seite gehobenen Gewichtes [5]).

7. Die Lotabweichung durch die Anziehung eines Berges ist nicht von Bouguer 1749 erfunden, wie gewöhnlich angegeben wird, auch nicht von Newton in seinen Principien, wie es bisweilen heißt, sondern zuerst in dem ein Jahr nach seinem Tode erschienenen populären Werk über das Weltsystem. Da behandelt er die Lotabweichung, welche durch einen Berg von 2500′ Höhe und 5000′ unterem Durchmesser ausgeübt wird [6]).

---

[1]) Epitome, 2. Aufl., S. 534.
[2]) Epitome, S. 528.
[3]) Opera II, 1, S. 90.
[4]) Ebenda, S. 18.
[5]) Almagestum novum I, S. 90, 1651.
[6]) Treatise of the system of the world, 1728.

8. Die temperierte Stimmung ist nicht von Rameau im Traité de l'harmonie, Paris 1722, zuerst angegeben. Rameau hat seine Idee von Andreas Werkmeister, der die temperierte Stimmung zuerst in seiner Abhandlung „Musikalische Temperatur" 1691, dann ausführlich in der Harmonologia musisa 1702 einführt. Aber viel früher hat Michael Stifel[1]) die temperierte Stimmung begründet. Er wendet sich gegen Jordanus Nemorarius, der nur rationale Intervalle zulassen wollte, indem er darauf hinweist, daß dann einzelne Intervalle rein, andere aber ganz unrein würden. Wolle man die unvermeidlichen Fehler gleichmäßig verteilen, so müsse man grundsätzlich irrationale Intervalle anwenden. Wolle man also zwischen 1 und 2 einen mittleren Ton einschalten, so müsse das Intervall nicht $\frac{3}{2}$ sein, sondern $\sqrt{2}$ und bei mehreren die entsprechende Wurzel, also bei 3 Tönen $\sqrt[3]{2}$, also bei 12 Tönen $\sqrt[12]{2}$. Dann sei die Unreinheit auf alle Intervalle gleichmäßig verteilt. Es ist interessant, daß Stifel in seinen hinterlassenen Bemerkungen[2]) nun auch auf die Idee kommt, ein Cembalo zu konstruieren, wo auf die Oktave *G g* 44 Töne kommen sollen, wobei dann nicht nur Oktaven rein sind, sondern für einzelne Tonarten auch die Quinten und Tertien. Stifel ist damit also auch ein Vorgänger von Helmholtz' bekanntem Harmonium mit 32 Tönen.

9. Endlich möchte ich auch hier noch einmal darauf hinweisen, daß Elster und Geitel[3]) nach Zurückweisung der Crookesschen und der Curieschen Hypothese über die Ursache der Radioaktivität bereits im Januar 1899 den Grundgedanken der Zerfallstheorie der Atome mit folgenden Worten ausgesprochen haben, indem sie annehmen, „daß das Atom eines radioaktiven Elementes nach Art des Moleküls einer instabilen Verbindung unter Energieabgabe in einen stabilen Zustand übergeht. Allerdings würde diese Vorstellung zu der Annahme einer allmählichen Umwandlung der aktiven Substanz zu einer inaktiven nötigen, und zwar folgerichtigerweise unter Änderung ihrer elementaren Eigenschaften". Die grundlegende Arbeit über die Zerfallstheorie von Rutherford und Soddy[4]) erschien bekanntlich 1902 mit ausführlicher Begründung.

10. Die Einführung des Pontentialbegriffes (ohne den Namen) verdanken wir weder Laplace noch Lagrange, sondern einschließlich der Laplaceschen Gleichung Leonhard Euler. Der ausführliche Nachweis erscheint in der Dissertation von R. Brenneke.

---

[1]) Arithmetica integra, fol. 78/79, 1544.
[2]) Mitteil. d. Math. Gesellsch. in Hamburg **3**, 416, 1900.
[3]) Wiedem. Ann. **69**, 88, 1899.
[4]) Phil. Mag. (6) **4**, 376 und 569, 1902.

Bemerkung über das positive Ergebnis des Michelsonschen Versuches und die Relativitätstheorie.

Von **N. v. Raschevsky** in Prag.

(Eingegangen am 24. Februar 1924.)

Inhaltsübersicht. Wegen der Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit vom Gravitationspotential ist in der Allgemeinen Relativitätstheorie im allgemeinen Falle das negative Ergebnis des Michelsonschen Versuches nicht mehr zu erwarten. Da andererseits die S. R. T. nur bei Abwesenheit der Gravitation streng gilt, welcher Fall in der Natur nie vorkommt, so kann ein positives Ergebnis des Michelsonschen Versuches nicht als Widerlegung der S. R. T. angesehen werden.

In einer vorhergehenden Abhandlung[1]), in welcher Verfasser die Behauptung aufstellte, daß ein jedes Experiment, wie auch sein Ergebnis ausfallen möge, immer ebenso gut im Sinne der klassischen Vorstellungen über absoluten Raum, universelle Zeit und absolute Bewegung, wie auch im Sinne der relativistischen Vorstellungen interpretiert werden kann, war unter anderem folgendes gesagt[2]): „Würde z. B. der Michelsonsche Versuch ein positives Resultat ergeben, so könnte man dieses sowohl auf die absolute Bewegung der Erde, wie auch auf deren relative Bewegung gegen benachbarte Himmelskörper zurückführen."

Nun kommen neuerdings aus Amerika Nachrichten, daß der am Mount Wilson ausgeführte Michelsonsche Versuch ein positives Resultat ergeben habe, dessen Größe jedenfalls nur 10 Proz. des theoretisch zu erwartenden Betrages ist. Dabei ist auch eine sonderbare Periodizität bei der Drehung des Apparates, nämlich nicht mit der Periode 180°, sondern einer mit 360° beobachtet worden[3]).

Welche Stellung man gegenüber diesen Versuchen bezüglich ihrer experimentellen Beweiskraft auch annehmen mag, es wird nicht ohne prinzipielles Interesse sein, zu untersuchen, wie sich ein Experimentergebnis solcher Art mit der Relativitätstheorie reimen wird.

Das erste Grundpostulat der speziellen Relativitätstheorie, welches besagt, daß die geradlinig gleichförmige Bewegung eines Systems

---

[1]) ZS. f. Phys. **14**, 107, 1923.

[2]) l. c., S. 109.

[3]) Miller, Phys. Rev. **19**, 407, 1922. St. John, Observatory **45**, 211, July 1922, und Ann. Rep. of the Director of the Mount Wilson-Observatory, Yearbook No. 21 (1922), S. 245. Die zweite von diesen Arbeiten ist mir unzugänglich; zitiert nach E. Gehrcke, ZS. f. techn. Phys. **4**, 296, 1923, Nr. 9.

durch keine Experimente innerhalb des Systems entdeckt werden kann, ist sicher eine Hypothese, welche stets durch eine experimentelle Widerlegung bedroht werden kann. Im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie bleibend, müßten wir die Bestätigung des oben erwähnten Ergebnisses als einen hoffnungslosen Untergang der Theorie ansehen. Betrachten wir aber die Relativitätstheorie in ihrer allgemeinen Fassung, so stehen die Sachen gar nicht so arg. Es gelten ja die Sätze der speziellen Relativitätstheorie streng nur bei der Abwesenheit von Gravitationsfeldern. Da aber nach der allgemeinen Relativitätstheorie selbst Materie ohne Gravitation undenkbar ist und da andererseits ein jeder physikalische Versuch nur mit materiellen Körpern angestellt denkbar ist, so kommt der Fall, in welchem die spezielle Relativitätstheorie streng anzuwenden ist, in der Natur überhaupt nirgends vor. Diese wichtige Tatsache erlaubt es, die Sätze und Postulate der speziellen Relativitätstheorie von jeder Unannehmlichkeit vor dem Experiment zu sichern.

Es bleibt nun also zu untersuchen, wie das eine oder das andere Ergebnis des Michelsonversuches mit der Einsteinschen Gravitationstheorie zusammenhängt.

Wenn wir uns nicht auf unendlich kleine Gebiete beschränken, deren Behandlung nur mathematisches Interesse bieten kann, für ein reales Experiment aber nicht in Betracht kommt, so sieht man sofort ein, daß allgemein in einem inhomogenen Gravitationsfelde wegen der Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit vom Gravitationspotential, das Ergebnis des Michelsonschen Versuches gar nicht negativ ausfallen muß.

Betrachten wir nun, wie die Verhältnisse bei dem Gravitationsfelde der Erde stehen. Wäre die Erde allein im Weltraum vorhanden, so würde ihr Gravitationsfeld mit derselben Annäherung, mit welcher sie als kugelförmig zu betrachen ist, durch die bekannten statischen, kugelsymmetrischen Lösungen der Einsteinschen Gravitationsgleichungen gegeben sein. Wegen der Kugelsymmetrie des Feldes und also auch derjenigen der Verteilung der Lichtgeschwindigkeiten würde ein auf der Erdoberfläche in einer „horizontalen“ Ebene ausgeführter Michelsonscher Versuch stets ein negatives Resultat ergeben, wie groß auch die Abmessungen des verwendeten Apparates werden. In einer „vertikalen“ Ebene (wenn der Apparat um eine horizontale Achse gedreht wäre) könnte man ein positives Ergebnis erwarten, wenn nur die Abmessungen des Apparates so groß sind, daß innerhalb eines Gebietes von diesen Abmessungen das Gravitationsfeld merklich inhomogen wäre.

Da aber die Erde von anderen Planeten und Himmelskörpern umgeben ist und relativ zu diesen sich bewegt, so ist ihr Gravitationsfeld mindestens nur in erster Annäherung als statisch und kugelsymmetrisch anzunehmen. Dann ist aber auch das negative Ergebnis des Michelsonschen Versuches nur mit derselben Annäherung zu erwarten.

Ja, es wäre sogar die absonderliche Periodizität von 360° verständlich. Liegen die Punkte A, O, B auf einer Geraden, derart, daß AO gleich OB ist und liege diese Gerade in der Translationsrichtung, so ist nach der alten Äthertheorie die Zeit des Hin- und Hergehens des Lichtes in der Bewegungsrichtung davon unabhängig, ob das Licht den Weg OAO oder OBO beschreibt. Denn der Raum ist dabei optisch anisotrop, aber stets homogen. Daher rührt auch die Periodizität von 180°. Es ist aber wohl solch ein inhomogenes Gravitationsfeld denkbar, daß die Zeit des Hin- und Hergehens des Lichtes von O nach A und zurück nicht gleich derjenigen von O nach B und zurück ist. Dadurch aber würde die Periodizität des Effektes von 360° entstehen.

Es tritt nun aber die Frage auf, ob gemäß den Einsteinschen Gravitationsgleichungen sich aus dem Einfluß der Bewegung der Himmelskörper, der tatsächlich beobachtete Betrag der Streifenverschiebung im Michelsonschen Versuch herausrechnet. Freilich läßt uns zurzeit die mathematische Analyse in dieser Hinsicht völlig im Stich. Prinzipiell ist aber dazu folgendes zu bemerken. Würde sich eines Tages ergeben, daß die beobachtete Streifenverschiebung mit den Einsteinschen Gravitationsgleichungen nicht im Einklang ist, so wird der Relativitätstheorie nichts im Wege stehen unter Beibehaltung der Grundanschauungen und Grundpostulate andere Gleichungen als die Einsteinschen für das Gravitationsfeld anzunehmen. Die Forderung, daß diese Gleichungen von zweiter Ordnung sind, welche ja auf die Einsteinschen Gleichungen führt, hängt aber gar nicht mit den Grundpostulaten der Theorie zusammen, und es ist ja auch bekannt[1]), daß viel kompliziertere als die Einsteinschen Gleichungen möglich sind, die die Merkurperihelbewegung und die Lichtablenkung gleich gut darstellen können.

Die Relativitätstheorie wird auch durch das positive Ergebnis des Michelsonschen Versuches nicht widerlegt. Sie kann höchstens einer Modifikation, welche ohne prinzipielle Wichtigkeit ist, unterliegen. Versteht man unter Theorie die Gesamtheit aller gemachten

[1]) W. Pauli jun., Verh. d. Deutschen Phys. Ges. **21**, 742, 1919.

Voraussetzungen und ihrer Folgerungen, so kann natürlich durch Preisgabe der Einsteinschen Gleichungen die heutige allgemeine Relativitätstheorie durch eine neue ersetzt werden; in ihren Grundprinzipien aber, welche Vorstellungen über Raum, Zeit und Bewegung betreffen, wird diese neue Theorie von der heutigen nie verschieden sein.

Es kann also das positive Ergebnis des Michelsonschen Versuches von dem entwickelten Standpunkte aus ebensowenig als beweisbar für die absolute Translationsbewegung der Erde angesehen werden, wie der Foucaultsche Pendelversuch nach der allgemeinen Relativitätstheorie auf ihre absolute Rotation hinweist.

Wir lassen hier die Frage dahingestellt, ob die angeführten Überlegungen als Stütze für die Relativitätstheorie oder als Einwand gegen dieselbe anzusehen sind.

Zbraslav bei Prag, Februar 1924.

Rydbergkorrektionen und Radien der Atomrümpfe.

Von **Friedrich Hund** in Göttingen.

(Eingegangen am 25. Februar 1924.)

Inhaltsübersicht: Die Arbeit will einen Beitrag geben zur Frage, ob die azimutale Quantenzahl k der stationären Zustände eines Atoms, die den Termen der optischen Spektren entsprechen, ganzzahlig oder halbzahlig anzunehmen sind. — I. Aus der Stelle des Übergangs der wasserstoffähnlichen in die wasserstoffunähnlichen Terme wird auf den Radius des Atomrumpfes geschlossen, sowohl bei ganzzahligem als auch bei halbzahligem k. — II. Die aus anderen Gebieten bekannten Ionenradien werden mit den berechneten Rumpfradien verglichen; bei den Rümpfen der Alkalien und der Erdalkali-Ionen erhalten wir nur für halbzahliges k Übereinstimmung; die anderen Werte sprechen nicht dagegen.

Die Spektralterme aller Atome, die mehr als ein Elektron enthalten, weichen von den Termen des Wasserstoffatoms ab. Wir übersehen die vorkommenden Abweichungen am besten, wenn wir die Terme in der Form

$$\frac{RZ^2}{n^{*2}} \tag{1}$$

schreiben (wo R die Rydbergzahl und beim Bogenspektrum $Z = 1$, beim ersten Funkenspektrum $Z = 2$ usw. ist) und nun die Werte der „effektiven Quantenzahl“ n^* angeben. Das Natrium-Spektrum schreibt sich dann folgendermaßen[1]):

11 Na									
s	1,63		2,64		3,65		4,65		
p		2,12		3,13		4,14			
d			2,99		3,99			4,99	
f					4,00			5,00	

Bei den d- und f-Termen weichen die n^*-Werte nur wenig von ganzen Zahlen ab, die Terme sind wasserstoffähnlich; die s- und p-Terme verhalten sich gänzlich abweichend. Wir deuten dies in bekannter Weise durch die Annahme[2]), daß die s- und p-Bahnen des Leuchtelektrons in den Atomrumpf eindringen, während die d- und f-Bahnen ganz außerhalb des Rumpfes verlaufen. Die wahren Hauptquanten-

[1]) Diese Darstellung verwandte N. Bohr bei seinen Göttinger Vorträgen 1922.
[2]) E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **4**, 347, 1921.

zahlen n (die der Summe der Wirkungsvariablen entsprechen) sind bei den letzteren die nahe bei n^* liegenden ganzen Zahlen; bei den ersteren, die wir Tauchbahnen nennen wollen, sind sie wesentlich größer als n^*.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Na finden wir bei fast allen geordneten Spektren. Die Terme[1]) zerfallen meist deutlich in solche, die Tauchbahnen entsprechen, und in solche, die äußeren Bahnen entsprechen. Der Übergang zwischen beiden liegt manchmal innerhalb einer Termserie. Wir geben dafür das Spektrum des Al^+ als Beispiel[2]):

Al^+										
s		2,69		3,72		4,73				
p	1,96		3,07		4,10		5,10			
d		2,79		3,80		4,80				
f				3,93		4,88		5,74	6,49	7,15	8,20	9,05
f^*								5,98	6,98		7,98	8,98

Wir deuten die starke Änderung der Rydbergkorrektion $n - n^*$ innerhalb der f-Serie nach G. Wentzel[3]) durch die Annahme, daß die ersten f-Bahnen ($n = 4, 5, 6$) noch außerhalb des Rumpfes verlaufen und die späteren, stärker elliptischen ($n = 8, 9, 10$), wegen ihres geringeren Perihelabstandes in den Rumpf eindringen.

Die Stelle des Übergangs von äußeren Bahnen zu Tauchbahnen im Termschema hängt mit der Größe des Rumpfes zusammen. In der Tat zeigt sich z. B. bei homologen Elementen mit steigender Atomnummer eine Verschiebung nach den f-Termen hin. Bei Li liegt der Übergang zwischen den s- und p-Termen, bei Na zwischen den p- und d-Termen, bei Cs zwischen den d- und f-Termen; bei K und Rb dringen die d-Bahnen leicht ein. Ferner liegt bei den Erdalkalien, deren Rümpfe sicher größer sind als die der vorangehenden Erdalkalien, der Übergang erst bei höheren Termen.

Solche qualitativen Überlegungen über die Rumpfgrößen erlauben auch die eindeutige Festlegung fast aller Quantenzahlen n. Da die Rydbergkorrektion mit dem Rumpfradius steigen muß, müssen wir den Grundtermen der Alkalien mit den effektiven Quantenzahlen

	Li 1,59;	Na 1,63;	K 1,77;	Rb 1,80;	Cs 1,87
die wahren Quantenzahlen	2	3	4	5	6

[1]) Die im folgenden angegebenen Terme oder n^*-Werte meist nach Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren, 1922.

[2]) Nach den Messungen von F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 545, 1923. — f^* bedeutet den Laufterm der Überbergmannserie.

[3]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **19**, 53, 1923.

zuschreiben. Den gleichen Schluß kann man auch für die tiefsten p-Terme machen, während die in der Reihe der d-Terme der Alkalien langsam zunehmende Abweichung von n^* und der ganzen Zahl dafür spricht, daß dem tiefsten d-Term stets die wahre Quantenzahl $n = 3$ zukommt. Die entsprechenden Überlegungen lassen sich auch bei den Erdalkalien durchführen und ergeben für die s- und p-Terme die gleichen n wie bei den Alkalien, für die tiefsten d-Terme jedoch finden wir bei Mg und Ca $n = 3$, bei Sr $n = 4$, bei Ba wahrscheinlich $n = 5$[1]).

Kennt man die Quantenzahlen n und k (k ist azimutale Quantenzahl), so kann man die Perihelabstände der äußeren Bahnen abschätzen und aus der Stelle des Übergangs in die Tauchbahnen eine quantitative Aussage über den Rumpfradius machen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Annahme ganzzahliger k-Werte (1 bei den s-, 2 bei den p-Bahnen usw.) zu Widersprüchen führt mit den aus anderen Erscheinungsgebieten bekannten Größen der Rümpfe (Ionen). Nimmt man jedoch, wie in den Theorien der anomalen Zeemaneffekte[2]), k halbzahlig an ($k = 1/2$ für die s-, $k = 3/2$ für die p-Bahnen usw.), so verschwindet der Widerspruch.

I. Abschätzung der Rumpfgrößen.

Die Frage nach den Rumpfgrößen können wir folgendermaßen aussprechen: Wieweit kann man das Kraftfeld, das in größerem Abstand vom Rumpf die richtigen Terme liefert, nach innen fortsetzen, ohne auf grobe Abweichungen der berechneten Terme von den wirklichen zu stoßen. Die Stelle, von der ab dies nicht mehr möglich ist, liegt in der Nähe des Rumpfrandes.

§ 1. Rohe Schätzung der Rumpfradien. Wir erläutern das Gesagte durch eine rohe Schätzung. Das Potential des Leuchtelektrons wird außerhalb des Rumpfes in erster Näherung durch

$$U = -\frac{e^2 Z}{r}$$

oder, wenn wir r in Einheiten a_H des Wasserstoffradius und U in Einheiten der Energie $-\mathrm{Rh} = -\frac{e^2}{2 a_H}$ des Wasserstoffatoms im Normalzustand angeben, durch

$$U = \frac{2Z}{r} \qquad (2)$$

[1]) Übereinstimmend mit den Angaben von N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923, die vermutlich durch ähnliche Überlegungen gewonnen sind.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **8**, 273, 1922. — A. Landé, ebenda **15**, 189, 1923.

wiedergegeben. Für die Terme der äußeren Bahnen erhalten wir damit $n^* = n$, was ja in roher Annäherung stimmt. Wir berechnen nun das Perihel der engsten Bahn, für die n^* noch in der Nähe von n liegt, und haben damit eine obere Grenze für den Rumpfradius. Wir berechnen ferner für die weiteste Bahn, bei deren Term n^* stark wie n abweicht, das Perihel, das sie hätte, wenn man das Kraftfeld (2) soweit fortsetzen dürfte; dieser Perihelabstand gibt eine untere Grenze für den Rumpfradius.

Beim Natrium verlaufen die d-Bahnen noch außen. Mit $n = \infty$, $k = 3$ erhalten wir den Perihelabstand 4,5 Wasserstoffradien, mit $n = \infty$, $k = {}^5/_2$ erhalten wir 3,1 (nämlich beidemal ${}^1/_2 k^2$). Eine $2p$-Bahn ist nach Ausweis des Spektrums im Äußeren des Rumpfes nicht mehr vorhanden, sie hätte mit $k = 2$ den Abstand 4 (Kreisbahn) und mit $k = {}^3/_2$ den Abstand 1,35. Auf solche Weise erhält man für die Rumpfradien der Alkalien folgende Grenzen:

	k ganzzahlig		k halbzahlig	
	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze
Na	4,0	4,5	1,35	3,1
K	$\sim$ 4,5		$\sim$ 3,1	
Rb	$\sim$ 4,5		$\sim$ 3,1	
Cs	9,0	(8,0)	4,0	6,1

Bei K und Rb ist der Abstand des nahe am Rumpfrand liegenden Perihels der elliptischen d-Bahnen als ungefährer Rumpfradius eingesetzt. Bei Cäsium ergibt sich dabei mit ganzzahligem k eine Schwierigkeit, indem die 3_s-Bahn taucht (untere Grenze des Rumpfradius 9) und die stark elliptischen f-Bahnen nicht tauchen (obere Grenze 8).

§ 2. Genauere Schätzung der Radien symmetrischer Rümpfe. Wegen der Abweichung des Kraftfeldes außerhalb des Rumpfes vom Coulombfeld (2) müssen wir an unseren Rechnungen noch eine Verbesserung anbringen. Wir setzen

$$U = \frac{2}{r}\left(Z + \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2} + \cdots\right). \tag{3}$$

Von diesen Gliedern sind $\frac{2 \cdot c_3}{r^4}$ und $\frac{2 \cdot c_4}{r^5}$ von besonderem Einfluß. Das erste entsteht durch die Polarisation des Rumpfes durch das äußere Elektron[1]). Dieses induziert einen Dipol, dessen Moment mit $\frac{1}{r^2}$ geht, dieser wirkt wieder auf das Elektron mit einer Kraft

[1]) In einer demnächst erscheinenden Arbeit berechnen M. Born und W. Heisenberg aus den Rydbergkorrektionen der wasserstoffähnlichen Terme die Polarisierbarkeit des Rumpfes und ziehen aus ihr allerhand Schlüsse.

proportional $\frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{r^3} = \frac{1}{r^5}$ und liefert ein Potential mit $\frac{1}{r^4}$. Das zweite Glied rührt von der Unsymmetrie des Rumpfes her. Nach M. Born[1]) muß man, um für die Kompressibilität der Kristalle von Na Cl-Typus richtige Werte zu erhalten, annehmen, daß das Potential eines edelgasähnlichen Ions auf einen Punkt außerhalb mit $1/r^9$ beginnt, das Ion also so wirkt, als wären seine acht äußeren Elektronen in den Ecken eines Würfels untergebracht. Fajans und Herzfeld[2]) haben aus den Gitterkräften die Radien (der unbeschriebenen Kugeln) solcher Würfel berechnet.

Wir können nun unsere Abschätzung so ausführen, daß wir c_4 auf Grund der Fajans-Herzfeldschen Radien bestimmen und c_3 so wählen, daß beide Zusatzglieder im Potential den richtigen Wert der Rydbergkorrektion der höchsten Termserie ergeben, die überhaupt noch einen merklichen Wert von $n - n^*$ hat. Für die nächst niedrigeren Termserien erhalten wir mit diesem Potential entweder ebenfalls ungefähr richtige Rydbergkorrektionen oder zu geringe. Im letzteren Fall ist die betreffende Bahn Tauchbahn. Die mit dem angenommenen Potential berechneten Perihelabstände der engsten äußeren und der weitesten Tauchbahn geben wieder Grenzen für den Rumpfradius.

Das Potential eines Würfels vom Radius s beginnt mit dem Glied[3])

$$2 \cdot \frac{s^4}{r^5} \cdot \frac{14}{9}\left(5\,\frac{x^4 + y^4 + z^4}{r^4} - 3\right);$$

um seinen Einfluß auf die Bewegung des Leuchtelektrons zu erhalten, müssen wir mit dem Mittelwert in einer durch die Würfelmitte gehenden Ebene rechnen. Die Anziehung ist in der den Würfelflächen parallelen Ebene am größten; wir rechnen daher mit dem Mittelwert in dieser Ebene[4]) und erhalten

$$U = \frac{2}{r}\left(Z + \frac{c}{r^3} + \frac{7\,s^4}{6\,r^4}\right), \tag{4}$$

wo jetzt c für c_3 gesetzt ist. Nach der Theorie der säkularen Störungen wird die Bahnenergie

$$W = \frac{Z^2}{n^2} + 2c\,\overline{\frac{1}{r^4}} + \frac{7}{3}\,s^4\,\overline{\frac{1}{r^5}}$$

und nach Ausführung der zeitlichen Mittelwerte und Beschränkung auf große n

$$W = \frac{Z^2}{n^2} + \frac{3\,c\,Z^4}{n^3\,k^5} + \frac{\frac{35}{6}\,s^4\,Z^5}{n^3\,k^7}.$$

---

[1]) M. Born, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **20**, 230, 1918.

[2]) K. Fajans und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 309, 1920.

[3]) M. Born, a. a. O.

[4]) Die Mittelbildung in jeder anderen Ebene würde die Ergebnisse zuungunsten des halbzahligen k verschieben.

Die effektive Quantenzahl wird demnach für große n

$$n^* = n - \frac{3}{2}\frac{c Z^2}{k^5} - \frac{35}{12}\frac{s^4 Z^3}{k^7}. \tag{5}$$

Beim Na [$s = 0{,}97$ Wasserstoffradien[1])] liefert das letzte Glied allein für die d-Terme mit $k = 3$ die Rydbergkorrektion $-0{,}001$, mit $k = \frac{5}{2}$ die Korrektion $-0{,}004$, während der empirische Wert $-0{,}013$ ist. Damit beide Zusatzglieder in (5) diesen Wert $-0{,}013$ ergeben, müssen wir bei $k = 3$ für c den Wert 1,6 setzen und bei $k = \frac{5}{2}$ den Wert 0,6 annehmen.

Im Perihel einer Bahn, die unter dem Einfluß einer Zentralkraft vom Potential $U(r)$ durchlaufen wird, ist in unseren Einheiten ($-Rh, a_H$):

$$-W + U - \frac{k^2}{r^2} = 0. \tag{6}$$

Setzen wir in erster Näherung

$$U = \frac{2Z}{r^2}, \qquad W = \frac{Z^2}{n^2},$$

so erhalten wir für den Perihelabstand

$$r_0 = \frac{n^2}{Z}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}\right). \tag{7}$$

Setzen wir in zweiter Näherung $r = r_0 + \lambda r_1$, so wird

$$\lambda f_0'(r_0) r_1 + \lambda f_1(r_0) = 0,$$

wo

$$f_0(r) = -\frac{Z^2}{n^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{k^2}{r^2}$$

$$\lambda f_1(r) = \frac{2c}{r^4} + \frac{7s^4}{3r^5}$$

gesetzt ist (in f_1 ist das Glied mit $n^* - n$ als klein weggelassen). Wir erhalten so

$$r = r_0 - \frac{c r_0 + \frac{7}{6} s^4}{r_0^2 (k^2 - Z r_0)}. \tag{8}$$

Wenn, wie bei Kreisbahnen, r_0 Doppelwurzel von $f_0(r)$ ist, müssen wir ein Glied weiter entwickeln und finden

$$r = r_0 - \sqrt{\frac{2(c r_0 + \frac{7}{6} s_4)}{r_0 (3k^2 - 2Z r_0)}}. \tag{9}$$

Bei Natrium erhalten wir (mit den oben angegebenen Werten von c und s) für den Perihelabstand der stark elliptischen d-Bahnen, die nicht tauchen, den Wert $r = 4{,}4$ mit $k = 3$ und den Wert $r = 3{,}0$ mit $k = \frac{5}{2}$. Eine $2p$-Bahn hätte in dem angegebenen Kraftfeld den

[1]) K. Fajans und K. F. Herzfeld, a. a. O.

Perihelabstand $r = 3{,}1$ mit $k = 2$. Für $k = \frac{3}{2}$ ist unsere Annäherung nicht mehr brauchbar.

Führen wir diese Rechnung auch für die übrigen Alkalien[1]) durch, so erhalten wir unter Benutzung der s-Werte 1,5 (K), 1,7 (Rb), 2,0 (Cs)[2]) und der f-Korrektionen $-0{,}009$ (K), $-0{,}017$ (Rb), $-0{,}032$ (Cs) mit ganzzahligem k für c die Werte

6,0 (K) 11 (Rb) 20 (Cs),

mit halbzahligem k

2,3 (K) 4,5 (Rb) 8 (Cs).

Für die Rumpfradien ergibt die Rechnung folgende Grenzen

	k ganzzahlig		k halbzahlig	
	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze
Na	3,1	4,4	—	3,0
K	$\sim$ 4,1		$\sim$ 2,7	
Rb.	$\sim$ 3,9		$\sim$ 2,3	
Cs	8,1	(7,7)	2,6	5,8

Bei Cs stoßen wir dabei auf die schon oben erwähnte Schwierigkeit, daß die aus der eindringenden 3_3-Bahn folgende untere Grenze größer wird als die aus den stark exzentrischen außen verlaufenden f-Bahnen folgende obere Grenze. Dies ist ein wichtiger Gesichtspunkt für das halbzahlige k. Daß die d-Bahnen des Cs wirklich in den Rumpf eindringen, muß man aus dem sehr großen Verhältnis der Rydbergkorrektionen der d- und der f-Serie schließen und vor allem aus der fast verschwindenden Ritzkorrektion der d-Serie. (Bei Serien, die äußeren Bahnen entsprechen, ist die Ritzkorrektion um so größer, je größer die Rydbergkorrektion ist.) Auch bei K und Rb ist die Rydbergkorrektion der d-Serie im Vergleich zu der der f-Serie schon so groß, daß dafür höhere Potenzen von $1/r$ als die fünfte im Potential verantwortlich zu machen sind. D. h. aber die elliptischen d-Bahnen haben ihr Perihel sehr nahe am Rand des Rumpfes. Der Abstand ihres Perihels (in der Grenze für große n) ist daher in der Tabelle als Rumpfradius eingetragen.

Durch entsprechende Rechnungen kann man Grenzen für Rumpfradien der ionisierten Erdalkalien finden. Die Ergebnisse sind in

[1]) Lithium ist weggelassen, da sein Rumpf nicht so hohe Symmetrie hat.
[2]) Nach Fajans-Herzfeld, a. a. O., und K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Radioakt. **19**, 259, 1922.

der Tabelle am Schluß zusammengestellt; dabei sind die s-Werte [1]) 0,73 (Mg^+), 1,3 (Ca^+), 1,6 (Sr^+) und 2,0 (Ba^+) zugrunde gelegt. Die Bestimmung von c gründet sich bei Mg^+ auf die d-Korrektion (— 0,042), bei Ca^+ auf die f-Korrektion (— 0,027), bei Sr^+ ebenfalls auf die f-Korrektion [— 0,06 [2])]. Für c folgen daraus mit ganzzahligem k die Werte:

$$1{,}6\,(Mg^+);\quad 3{,}9\,(Ca^+);\quad 8{,}5\,(Sr^+),$$

mit halbzahligem k:

$$0{,}5\,(Mg^+);\quad 1{,}5\,(Ca^+);\quad 5{,}2\,(Sr^+).$$

Bei Ba^+ fehlen passende Rydbergkorrektionen, bei der Berechnung sind extrapolierte c-Werte 17 für ganzzahliges und 10 für halbzahliges k benutzt; der Übergang zu den Tauchbahnen ist dabei zwischen $4f$ und $6f$ angenommen. Bei dem entsprechend zu rechnenden Rumpfradius von Al^{++} [3]) ist der (aus Na und Mg^+ extrapolierte) s-Wert 0,6 und zur Bestimmung von c die d-Korrektion (— 0,07) benutzt; für c folgt 1,2 und 0,4.

§ 3. Schätzung der Radien nicht symmetrischer Rümpfe. Bei den nicht edelgasähnlichen Rümpfen wissen wir wenig über das Kraftfeld in ihrer Umgebung. Wir müssen annehmen, daß die Unsymmetrie des Rumpfes ein Potential liefert, das mit einer niedrigeren Potenz von $1/r$ beginnt als der fünften, so daß das von der Polarisation des Rumpfes herrührende Glied c/r^4 in Rumpfnähe am wirksamsten ist [4]). Wenn wir das Potential durch

$$U = \frac{2}{r}\left(Z + \frac{c}{r^3}\right) \tag{10}$$

annähern und c so bestimmen, daß das Potential (10) für die Terme der engsten äußeren Bahnen die richtige Rydbergkorrektion liefert, so dürfte der Fehler in der Berechnung der Perihele nicht allzu groß sein.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle am Schluß zusammengestellt. Zur Berechnung von c sind bei Cu und Ag die p-Korrektionen (— 0,09 und — 0,05), bei Zn, Cd, Mg die d-Korrektionen (— 0,09; — 0,09; — 0,17), bei Ca, Sr, Ba die f-Korrektionen (— 0,095; — 0,10; — 0,20), endlich bei Al^+ die f^*-Korrektion (— 0,02) benutzt. In den Fällen, wo die untere Grenze des Rumpfradius mit unseren Näherungs-

[1]) K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Radioakt. **19**, 259, 1922.

[2]) Dieser Wert nach R. H. Fowler, Series in Linespectra, da die Terme bei Paschen-Götze offenbar nicht ganz richtig berechnet sind (sie ergäben negative Ritz-Korrektion).

[3]) Terme nach F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 151, 1923.

[4]) Der Vergleich der Rydbergkorrektionen in solchen Fällen, wo zwei Termserien existieren, die äußeren Bahnen entsprechen, zeigt einen Gang mit $1/k^3$ bis $1/k^5$, was einem Zusatzpotential mit $1/r^3$ bis $1/r^4$ entspricht.

formeln (8) und (9) nicht mehr zu berechnen ist, ist der entsprechende Platz in der Tabelle freigelassen. — Bei Ba verlaufen die f-Bahnen noch außerhalb des Rumpfes, während die F-Bahnen schon tauchen. Unsere Annäherung kann natürlich einen solchen Unterschied nicht erklären. Nehmen wir — um wenigstens einen Anhalt für die Rumpfgröße zu haben — an, als tauchten die stark elliptischen f-Bahnen und verliefe die $4f$-Bahn im Äußeren, so erhalten wir für den Rumpfradius mit ganzzahligem k die Grenzen 5,8 und 12, mit halbzahligem k die Grenzen 4,2 und 6,4. — Auf jeden Fall scheint aber das Eindringen einer $4F$-Bahn ein wichtiger Grund für halbzahliges k.

II. Vergleich mit den aus anderen Erscheinungsgebieten bekannten Ionenradien.

§ 4. Die edelgasähnlichen Ionen. Für eine von den angegebenen Betrachtungen unabhängige Schätzung der Ionenradien stehen uns mehrere Wege offen. Wir können aus den Wirkungsradien der Edelgasatome, wie sie sich aus der inneren Reibung oder aus den kritischen Daten ergeben[1]), auf die Radien der Alkaliionen und der doppelt ionisierten Erdalkalien schließen. Nehmen wir vier äußere Elektronenbahnen als bestimmend für die Atomgröße an, so ist zu erwarten, daß das Alkaliion einen Radius von $^4/_5$, das doppelt ionisierte Erdalkali einen solchen von $^4/_6$ des Edelgasradius hat. Bei acht äußeren Elektronen erhalten wir die Faktoren $^8/_9$ und $^8/_{10}$. Der wirkliche Wert dürfte zwischen beiden liegen, daher sind in der Tabelle beide Werte angegeben.

Aus den Abständen der Ionen in den Kristallgittern der Salze vom NaCl-Typus lassen sich nach Bragg die Radien der „Wirkungssphären“ der Ionen bis auf eine additive Konstante bestimmen[2]). Ermittelt man letztere nach Davey durch die Annahme, daß das K^+- und das Cl^--Ion gleichen Wirkungsradius haben, so erhält man Größen, die wir als obere Grenzen für die Ionenradien ansehen können[3]). Eine untere Grenze haben wir in dem Fajans-Herzfeldschen Würfelradius; denn die für die Kraftwirkung nach

[1]) K. F. Herzfeld, a. a. O.; die aus der inneren Reibung und aus den kritischen Daten geschlossenen Radien stimmen gut überein; die aus der Molekularrefraktion bei Ionen in Lösung bestimmten Werte weichen davon auch wenig ab.

[2]) K. F. Herzfeld, a. a. O.

[3]) Die Zahlen der Tabelle sind nach P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1923, S. 192 u. 195 berechnet. Richtiger wäre vielleicht, das Verhältnis von K^+-Radius zu Cl^--Radius gleich $^3/_5$ bis $^7/_9$ anzusetzen; die Zahlen der Tabelle würden dann etwa $0{,}4\,a_H$ kleiner.

außen in Betracht kommenden mittleren Elektronenörter liegen sicher noch innerhalb des Ions. Die Tabelle zeigt, daß diese beiden Grenzen den gaskinetischen Wert einschließen.

Vergleichen wir diese Werte mit den aus der Unterscheidung von äußeren Bahnen und Tauchbahnen geschätzten Rumpfradien, so finden wir bei allen außer Mg^{++} und Al^{+++} keine Übereinstimmung bei ganzzahligem k und Übereinstimmung bei halbzahligem k. Bei Mg^{++} ist (auch wegen der unsicheren Werte) keine Entscheidung möglich. Al^{+++} scheint gegen halbzahliges k zu sprechen, doch ist hier die Extrapolation vom Edelgas auf das dreifach ionisierte Erdatom recht anfechtbar. Außerdem sprechen K^+, Cs^+, Ca^{++}, Sr^{++} so deutlich für halbzahliges k, daß ein Zweifel nicht mehr möglich scheint.

§ 5. **Die alkaliähnlichen Ionen.** Bei den Rümpfen der Erdalkalien (also den Erdalkaliionen) haben wir ein Elektron in der äußersten Schale. Sein Aphel verläuft in einem Coulombschen Kraftfeld, und wir dürfen daher den Aphelabstand gleich

$$r = \frac{n^{*2}}{Z}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^{*2}}}\right) \tag{11}$$

annehmen, wo n^* die effektive Quantenzahl des Grundterms im Erdalkali-Funkenspektrum ist. Da wir die geringe Abweichung des Kraftfeldes vom Coulombschen vernachlässigen, sind die wirklichen Aphelabstände ein wenig kleiner anzunehmen als die berechneten. Die aus n^* nach (11) berechneten Aphelabstände der Grundbahnen bei Mg^+, Ca^+, Sr^+, Ba^+ und Al^{++}, sowie den ähnlichen gebauten Zn^+ und Cd^+ sind in der Tabelle als Ionenradien eingetragen; die Werte sind etwas verschieden, je nachdem man k ganzzahlig oder halbzahlig annimmt. Sie sind sicher eine obere Grenze für den beim Unterschied von Tauchbahnen und äußeren Bahnen gemeinten Rumpfradius.

Eine Entscheidung zwischen halbzahligem und ganzzahligem k durch Vergleich der so bestimmten Ionenradien mit den früher berechneten Rumpfradien ist nur bei Al^{++} (dem Al^+-Rumpf) möglich. Bei den andern stimmen zwar die mit halbzahligem k berechneten Rumpfradien etwas besser, aber der Unterschied ist nicht deutlich.

Nimmt man bei Cu und Ag an, daß der Übergang zu den Tauchbahnen gleich hinter dem letzten bekannten Glied der p-Serie ($3p$) eintritt[1]), so erhält man als Rumpfradien für beide mit ganzzahligem k etwa 1,8, mit halbzahligem k etwa 0,8. Der letzte

[1]) Vgl. G. Wentzel, a. a. O., besonders S. 63.

Wert hat ungefähr die Größe des nach Gitterabständen zu erwartenden Ionenradius.

	Innere Reibung d. Edelgase	Gitter		Berechneter Rumpfradius	
		Wirkungsradius	Würfelradius	k ganzzahlig	k halbzahlig
Na^+ . . .	1,7 — 1,9	2,4	1,0	3,1 — 4,4	— 3,0
K^+ . . .	2,1 — 2,3	2,9	1,5	~ 4,1	~ 2,7
Rb^+ . . .	2,4 — 2,6	3,2	1,7	~ 3,9	~ 2,3
Cs^+ . . .	2,6 — 3,0	3,7	2,0	8,1 [— 7,7 [2])]	2,6 — 5,8
Mg^{++} . .	1,4 — 1,7	1,8	0,7	[1,3 [1])] — 1,9	[— 1,2 [1])]
Ca^{++} . .	1,7 — 2,1	2,4	1,3	4,0 [— 3,8 [2])]	[1,5 [1])] — 2,9
Sr^{++} . .	2,1 — 2,4	2,7	1,6	4,0 [— 3,8 [2])]	— 2,9
Ba^{++} . .	2,3 — 2,6	3,0	2,0	3,8 — 7,2	2,4 — 3,1
Al^{+++} . .	1,2 — 1,6	—	(0,6)	— 1,3	— 0,8
Cu . . .	—	—	—	— 1,8	— 0,8
Ag . . .	—	—	—	— 2,0	— 0,9

	Aus n^*		Berechneter Rumpfradius	
	k ganzzahlig	k halbzahlig	k ganzzahlig	k halbzahlig
Mg^+	3,4	3,5	— 7,6	— 5,8
Ca^+	4,3	4,5	5 [3]) — 7,0	— 5,2
Sr^+	4,6	4,9	5 [1]) — 6,8	— 5,1
Ba^+	5,2	5,4	(5,8 — 12)	(4,2 — 6,4)
Zn^+	2,5	2,7	2,6 — 3,8	— 2,5
Cd^+	2,6	2,8	2,6 — 3,8	— 2,5
Al^{++}	2,7	2,8	4,0 — 6,2	2,9 — 5,0

Alle Angaben in Einheiten des Wasserstoffradius a_H.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß es scheint, als sprächen die Röntgenterme für ganzzahliges k. So bemerken Bohr und Coster [3]), daß die Schätzung der Abschirmungszahlen dann unwahrscheinliche Werte ergibt [4]). Bei der Anfechtbarkeit der Berechnung von Röntgentermen aus Zentralbewegungen von Elektronen darf man daraus aber keine sicheren Schlüsse ziehen.

[1]) Die Werte sind unsicher, da die in der Rechnung vernachlässigten Größen schon merklich werden.

[2]) Vgl. das oben über den Cäsiumrumpf Gesagte, S. 409.

[3]) N. Bohr u. D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 367, 1923.

[4]) Setzt man zur Berechnung der Relativitätskorrektion die effektive Kernladung gleich der wahren, so erhält man aus dem Term eine obere Grenze für die Abschirmung, die von den wirklichen Werten nicht sehr unterschritten werden dürfte. Mit halbzahligem k ergibt die Rechnung die Abschirmung 3 bei Ar, 4 bis 5 bei Kr, 9 bis 10 bei X und etwa 25 bei Nt.

Zu der Bemerkung von J. Beckenkamp über die Kristallisation von chlorsaurem Natrium und Steinsalz [1]).

Von **Carl Hermann** in Göttingen.

(Eingegangen am 4. März 1924.)

Herr Beckenkamp macht dem Kristallmodell von Kiby [2]) den Vorwurf, daß es nicht die von ihm angenommene Unsymmetrie der drei zu einem Chloratom gehörenden Sauerstoffatome enthält, und daß es infolgedessen nicht das optische Drehungsvermögen des Kristalls wiedergäbe. Demgegenüber möchte ich bemerken, daß sich das Kibysche Modell nur durch kleine numerische Einzelheiten, nicht aber in der Symmetrie von dem Kolkmeijerschen [3]) unterscheidet, und daß dieses die optische Drehung in der richtigen Größenordnung liefert [4]). Der Hinweis, daß nach Weglassen der Sauerstoffatome das Kibysche Modell in das bekannte Steinsalzgitter übergeht, ist nicht richtig. Die Anordnung der Na- und Cl-Atome bei Kiby geht vielmehr aus der des Steinsalzes dadurch hervor, daß man jedes Atom längs einer Raumdiagonale verschiebt; daher ist das Kibysche Gitter nicht mehr die holoedrische Symmetrie des Steinsalzes, sondern ist regulär tetratoedrisch.

---

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 414, 1923.
[2]) Ebenda **17**, 213, 1923.
[3]) Proc. Amsterdam **23**, 644, 1921.
[4]) ZS. f. Phys. **16**, 103, 1923.

Autorenregister.

Andersen, Wilhelm. Über die Ursache der großen Geschwindigkeiten der Protuberanzen. S. 322.

Andrade, E. N. da C. Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid: „Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkristallen". S. 343.

— Bemerkung zu einer Arbeit von Herrn Herbert Schönborn: „Über die Beweglichkeit radioaktiver Ionen in der Bunsenflamme". S. 345.

Brezina, O. s. Gerlach.

Butkow, K. Über die Berechnung der Aberrationen dritter Ordnung auf Grund der im Twymanschen Interferometer beobachteten Interferenzbilder. S. 384.

Dorgelo, H. B. Die Intensität mehrfacher Spektrallinien. S. 170.

Dümpelmann, R. u. Hein, W. Beiträge zur Kenntnis des lichtelektrischen Effektes. S. 368.

Fürth, Reinhold. Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten guter Leiter. S. 98.

Gans, Richard. Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit „Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten". S. 44.

Gerlach, Walther und Brezina, O. Eine neue Methode zur direkten Messung des Intensitätsverhältnisses von Mehrfachlinien. S. 215.

Gieseler, Hilde. Das Bogenspektrum des Chroms. S. 228.

— und Grotrian, Walter. Die Absorptionsspektren von Chrom- und Eisendampf. S. 245.

Gossmann, O. Über die Emission von positiven Ionen durch heiße Salze. S. 273.

Grimm, H. G. und Herzfeld, K. F. Berichtigung. S. 126.

Gross, R., Koref, F. und Moers, K. Über die beim Anätzen krummflächiger und hohler Metallkristalle auftretenden Körperformen. S. 317.

Grotrian, Walter s. Gieseler.

Günther-Schulze, A. Der Normalgradient von Gasen und Gasgemischen bei der selbständigen Entladung. S. 70.

Hanemann, H. s. Schulz.

Heckmann, Gustav. Zur Gittertheorie des Flußspats. S. 347.

Hein, W. s. Dümpelmann.

Hermann, Carl. Zu der Bemerkung von J. Beckenkamp über die Kristallisation von chlorsaurem Natrium und Steinsalz. S. 416.

Hertz, G. Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. I. S. 18.

Herzfeld, K. F. s. Grimm.

Hnatek, Adolf. Die Beleuchtung einer Fläche durch einen Spektroskopspalt. S. 186.

Hoppe, Edm. Prioritätsfragen. S. 397.

Hund, Friedrich. Rydbergkorrektionen und Radien der Atomrümpfe. S. 405.

Joffé, A., Kirpitschewa †, M. W. u. Lewitzky, M. A. Deformation und Festigkeit der Kristalle. S. 286.

Kirpitschewa †, M. W. s. Joffé.

Klein, Oskar. Über die gleichzeitige Wirkung von gekreuzten homogenen elektrischen und magnetischen Feldern auf das Wasserstoffatom. I. S. 109.

Kondratjeff, V. und Semenoff, N. Ionisation von Salzdämpfen. S. 1.

Koref, F. s. Gross.

Kornfeld, H. Die Berechnung elektrostatischer Potentiale und der Energie von Dipol- und Quadrupolgittern. S. 27.

Lax, E. und Pirani, M. Über Lichtstrahlung und Gesamtstrahlung des Wolframs. S. 275.

Lewitzky, M. A. s. Joffé.

Lorenser, E. s. Ludewig.

Ludewig, P. u. Lorenser, E. Untersuchung der Grubenluft in den Schneeberger Gruben auf den Gehalt an Radiumemanation. S. 178.

Lukirsky, P. Über weiche Röntgenstrahlen. S. 351.

Mark, H. und Polanyi, M. Zur Gitterstruktur des weißen Zinns. S. 200.

Meitner, Lise. Über eine notwendige Folgerung aus dem Comptoneffekt und ihre Bestätigung. S. 384.

Moers, K. s. Gross.

Ott, Heinrich. Das Gitter des Aluminiumnitrids (AlN). S. 201.

Pauli jr., W. Bemerkungen zu den Arbeiten „Die Dimension der Einsteinschen Lichtquanten" und „Zur Dynamik des Stoßes zwischen einem Lichtquant und einem Elektron" von L. S. Ornstein und H. C. Burger. S. 261.

Petrikaln, A. Über die Chemilumineszenz und die Energieumwandlungen bei der Oxydation des Phosphors. S. 119.

Pirani, M. s. Lax.

Pohl, R. Vorführung ungedämpfter elektrischer Schwingungen kleiner Frequenz. S. 303.

Polanyi, M. s. Mark.

Raschevsky, N. v. Bemerkung über das positive Ergebnis des Michelsonschen Versuches und die Relativitätstheorie. S. 401.

Reichenbächer, Ernst. Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals und die Gestalt der Feldgleichungen in der Weylschen Theorie. S. 157.

Schmid, E. Bemerkungen über die plastische Deformation von Kristallen. S. 328.

Schönborn, Herbert. Über die elektrische Leitfähigkeit und Umwandlungspunkte von Gläsern. S. 305.

Schulz, H. u. Hanemann, H. Über das optische Verhalten von Metalloberflächen. S. 222.

Semenoff, N. s. Kondratjeff.

Senftleben, H. A. Zur Grundlegung der „Quantentheorie". I. S. 127.

Stäblein, F. Berichtigung. S. 346.

Székely, Angelika. Über die Art des Elektrizitätsüberganges zwischen Metallen, die sich lose berühren. S. 51.

Wawilow, S. J. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen. S. 266.

Wentzel, Gregor. Zur Quantenoptik. S. 193.

Worthing, A. G. Das spektrale Emissionsvermögen und der Schmelzpunkt des Wolframs. S. 9.